

# **Lasersintern von biokompatiblen keramischen Materialien im System Hydroxylapatit - $\text{SiO}_2$**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Grades  
einer Doktor-Ingenieurin

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Ellen Kivitz  
aus Haverslohe

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
18.07.2011

Die Arbeit wurde durchgeführt am:

**Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
der Technischen Universität Clausthal**

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen G. Heinrich

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Günster

## Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe (INW) der TU Clausthal.

Ich danke Professor Jürgen G. Heinrich für die Betreuung meiner Arbeit und die konstruktiven sowie kritischen Diskussionen. Bei Professor Jens Günster bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferates.

Allen Mitarbeitern des Institutes und vor allem der Arbeitsgruppe Keramik möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Bei Birgit, Reinhard und Carina möchte ich mich für die fachlichen Diskussionen und aufmunternden Worte bedanken.

Für entspannte Abende und Freizeiterlebnisse, die ich nie vergessen werde, bedanke ich mich speziell bei Christina, Verena, Birgit, Anne, Carina, Uwe, Xiaohong, Christian, Simon, Chris und Simone.

Frau Seiz-Uhlig und Ralf danke ich für die Nervennahrung, sie war oft nötig.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung und Beistand.





# INHALTSVERZEICHNIS

## ZUSAMMENFASSUNG..... 1

## 1 MOTIVATION..... 4

## 2 STAND DER TECHNIK ..... 6

### 2.1 Biokompatible keramische Materialien ..... 6

#### 2.1.1 Aufbau des menschlichen Knochens ..... 6

#### 2.1.2 Anforderungen an Ersatzmaterialien und deren Einsatz in der Medizin ..... 7

#### 2.1.3 Binäres System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ , insbesondere HA und TCP ..... 9

#### 2.1.4 System $\text{SiO}_2$ ..... 13

#### 2.1.5 Ternäres System $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ..... 15

### 2.2 Laser Surface Sintering ..... 20

#### 2.2.1 Licht und dessen Eigenschaften..... 20

#### 2.2.2 $\text{CO}_2$ -Laser ..... 25

#### 2.2.3 Ankopplungsverhalten des Lasers am Material..... 26

#### 2.2.4 Lasersintern von HA- $\text{SiO}_2$ -Grünkörpern..... 28

### 2.3 Statistische Versuchsplanung ..... 30

## 3 EXPERIMENTELLES ..... 34

### 3.1 Beschreibung der Ausgangsmaterialien ..... 35

### 3.2 Herstellung der Grünkörper ..... 37

### 3.3 Lasersintern..... 38

### 3.4 Laserparameterstudie zur Bestimmung der optimalen Laserparameter ..... 42

### 3.5 Analysemethoden ..... 45

## **4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION ..... 47**

### **4.1 Herstellung der Grünkörper ..... 47**

4.1.1 Charakterisierung der Grünkörper ..... 47

4.1.2 Bestimmung der Schwindung und der Ausdehnungskoeffizienten ..... 49

### **4.2 Festlegung der maximalen Sintertemperatur ..... 53**

4.2.1 Einfluss des  $\text{Si}^{4+}$ -Einbaus in das HA-Gitter auf die Phasenumwandlungstemperaturen ..... 53

4.2.2 Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels Riedveld ..... 57

4.2.3 Thermogravimetrische und massenspektroskopische Untersuchungen ..... 60

### **4.3 Bestimmung der optimalen Laserparameter mittels Laserparameterstudie ..... 62**

4.3.1 Festlegung des Laserstrahldurchmessers ..... 62

4.3.2 Typische Riss- und Defektausbildung während des Lasersinterns ..... 65

4.3.3 Taguchi-Versuche zur Festlegung der optimalen Laserparameter ..... 67

4.3.4 Festlegung der optimalen Laserparameter mittels ANOVA ..... 70

4.3.5 Bestätigungsexperiment der optimalen Laserparameter ..... 73

4.3.6 Vergleich der Laserparameter bei gleichem Energieeintrag ..... 74

### **4.4 Charakterisierung des Gefüges ..... 79**

4.4.1 Mikrostruktur ..... 79

4.4.2 Phasenausbildung in Abhängigkeit des Temperaturgradienten ..... 84

4.4.3 Phasenausbildung nach Riedveld ..... 94

4.4.4 Porosität und Dichte ..... 96

4.4.5 Rauheit ..... 102

4.4.6 Herstellung definierter Bauteile mittels LSS ..... 104

### **4.5 Medizinische Untersuchung der entwickelten Materialien ..... 106**

4.5.1 *In vitro*-Toxizitätsprüfung ..... 106

## **5 AUSBLICK ..... 108**

## **6 LITERATUR ..... 110**

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden biokompatible keramische Materialien aus verschiedenen Materialzusammensetzungen, bestehend aus Hydroxylapatit (HA) und amorphem  $\text{SiO}_2$ , mittels Laser Surface Sintering-Verfahren (LSS) für den nichtlasttragenden Bereich des menschlichen Knochengerüsts entwickelt. Der Bedarf an biokompatiblen Materialien unterliegt einem ständigen Wachstum. So stieg die Wachstumsrate für orthopädische Endoprothesen, Implantate oder Transplantate um ca. 90 % für den Zeitraum zwischen 2000 und 2008 [1]. Ziel bei der Entwicklung eines biokompatiblen Werkstoffes ist die Verträglichkeit zwischen einem technischen und biologischen System. Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zum anorganischen Teil des Knochens werden häufig Calciumphosphate wie Hydroxylapatit oder  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tricalciumphosphat als Herstellungsmaterialien eingesetzt. Forschungsergebnisse belegen, dass der Einsatz von  $\text{SiO}_2$  als Zusatzmaterial eine verbesserte Bioaktivität hervorruft [2]. Zur Verdichtung der Materialien wurde das Laser Surface Sintering (LSS) eingesetzt. Dieses Verfahren gehört zu den subtraktiven Rapid Prototyping-Verfahren, unter denen das Lasersintern von vorstrukturierten Oberflächen verstanden wird.

Im Anschluss an eine Schlicker- und Grünkörperherstellung wurde zunächst im Vorfeld der Laserversuche die maximale Lasersintertemperatur bestimmt und festgelegt. Dies ist nötig, da HA temperaturabhängigen Zersetzungs- und Phasenumwandlungserscheinungen unterliegt, die teilweise ungewollt sind bzw. die mit Volumenänderungen einhergehen. Diese führen zu thermischen Spannungen und zu Rissen innerhalb der Probe. Hierbei zeigten Ergebnisse der Phasenanalyse, dass sich während des Sinterns eventuell eine  $\text{Si-}\alpha$ -TCP-Phase ausgebildet hat. Dies sollte noch verifiziert werden.

Nach Festlegung der Sintertemperaturen folgte für jede Materialkombination die Anwendung einer statistischen Versuchsplanung nach Taguchi zur Bestimmung optimaler Laserparameter mit dem Ziel, eine rissfreie gesinterte Oberfläche zu erhalten. Hierbei wurde ein  $L_{16}(4)^5$  Screening Plan mit den Einflussfaktoren Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Spurabstand aufgestellt. Diese drei Faktoren wurden auf vier Stufen variiert und so ergaben sich für jede Materialkombination 16 Versuche. Die Auswertung mittels Varianzanalyse (ANOVA) und die anschließenden Bestätigungsexperimente zeigten, dass die ermittelten optimalen Laserparameter für jede Materialkombination zu rissfreien Probenoberflächen führen.

Mit diesen Kombinationen der Laserparameter wurde der Energieeintrag für jede Materialkombination berechnet. Darauf folgend wurden die Laserparameter so kombiniert, dass sich rechnerisch immer der gleiche Energieeintrag ergab. Mit diesen Parametern wurden erneut Versuche durchgeführt und diese im Anschluss in Bezug auf Rissbildung in der Probenoberfläche und entstandene Schichtdicke nach dem Lasersintern bewertet. Aus den Ergebnissen ließ sich folgern, dass nicht ausschließlich der Energieeintrag, sondern die Kombination der Laserparameter das Sinterergebnis bestimmt, da der Faktor Sinterzeit einen wesentlichen Einfluss auf das Sinterergebnis hat.

Nach erfolgreichem Abschluss der Laserparameterstudie wurde das Gefüge der Proben in Hinblick auf geforderte Eigenschaften an einen biokompatiblen Werkstoff untersucht und bewertet. Dazu wurde die Mikrostruktur, Porosität, Phasenausbildung, Rauheit und die Herstellung eines Bauteils mit einer komplexen Geometrie mit dem Stand der Technik verglichen. Hierbei zeigte sich beispielsweise, dass die geforderte Mikroporosität erreicht wird, die erzielte Makroporosität jedoch noch nicht ganz ausreichend ist und in diesem Bereich nachgebessert werden muss bzw. es weiterer Entwicklungstätigkeiten bedarf. Die erzielten Rauheitswerte entsprechen den Literaturvorgaben und den Anforderungen an biokeramische Materialien. Abschließend wurden die entwickelten Materialien einem MTT-ELISA Test unterzogen, um erste Informationen über die medizini-

sche Eignung der Materialien zu erhalten. Hierbei wiesen alle vier Materialien eine Zellaktivität auf. Diese variiert in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Materialien und steigt mit erhöhtem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt an. Die Im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollen genutzt werden, um darauf aufbauend gradierte keramische Materialien zu generieren, die aus verschiedenen Materialkombinationen bestehen und somit einen ähnlichen chemischen Aufbau wie der gelenknahe Knochen aufweisen.

# 1 Motivation

Für die Medizin sind Biomaterialien unverzichtbar geworden. Der benötigte Anteil an Knochenersatz nimmt zu und wird in Zukunft auch weiter steigen. Tabelle 1.1 zeigt die Wachstumsraten medizinischer Eingriffe in Deutschland in Bezug auf orthopädische Endoprothesen, Implantate oder Transplantate für den Zeitraum zwischen 2000 und 2008. Die Patientenzahl von 2008 bezogen auf die Patientenzahl von 2000 ergibt eine Wachstumsrate von ca. 90%.

*Tabelle 1.1: Wachstumsraten medizinischer Eingriffe in Bezug auf orthopädische Endoprothesen, Implantate oder Transplantate in Deutschland [1]*

<b>Jahr</b>	<b>Patienten insgesamt</b>	<b>männlich</b>	<b>weiblich</b>	<b>Wachstumsrate [%]</b>
2000	45121	16789	28331	-
2001	54478	20610	33868	20,7
2002	58287	21949	36335	7,0
2003	64919	25120	39799	11,4
2004	67742	25935	41807	4,3
2005	69571	27265	42306	2,3
2006	74833	29253	45579	7,6
2007	81254	31998	49256	8,6
2008	85236	33998	51264	4,9

Ursachen für den benötigten Knochenersatz sind unter anderem die steigende Lebenserwartung der Menschen, Unfälle oder Krankheit. Der Einsatzbereich von Biomaterialien reicht von Hautpflastern, chirurgischem Nahtmaterial, Zahnersatz, Kontaktlinsen bis hin zu Endoprothesen. Sie lassen sich in folgende Stoffklassen einteilen:

- Metalle, Metalllegierungen,
- Polymere,
- Kohlenstoffe,
- Keramiken,
- Composite, Verbundmaterialien.

Momentan werden Defekte häufig durch Implantation eigener Knochensubstanz behoben. Dies hat den Vorteil einer hohen Biokompatibilität. Nachteilig wirken sich jedoch die begrenzte Verfügbarkeit und die notwendige Zusatzoperation zur Entnahme sowie die damit verbundenen Risiken einer Infektion oder dauerhaften Nervenschädigung aus. Um diese Nachteile zu umgehen werden Knochenersatzmaterialien entwickelt. Weiterhin bieten künstliche Implantate aus Biomaterialien den Vorteil, dass sie im Vergleich zu Transplantaten kostengünstig, in unbegrenzter Menge herstellbar und die chirurgischen Operationen reproduzierbar sind. Keramiken können in biologisch inerte, lösliche bzw. abbaubare und oberflächenreaktive Keramiken eingeteilt werden [3]. Sie gelten als osteostimulativ, d.h. die Knochenbildung im knöchernen Implantatlager wird gefördert und der Knochen geht mit den Materialien eine enge Verbindung ein.

In dieser Arbeit dienten Hydroxylapatit- und  $\text{SiO}_2$ -Pulver zur Entwicklung einer bioaktiven Keramik für den nichtlasttragenden Bereich des menschlichen Knochengerüsts. Hierbei bietet der Einsatz eines amorphen  $\text{SiO}_2$  zum einen den Vorteil, dass es sich prozesstechnisch aufgrund der geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gut verarbeiten lässt und zum anderen, dass medizinische Untersuchungen gezeigt haben, dass ein Ionenaustausch des HA mit  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen zu einer erhöhten Bioaktivität führt [4]. Zur Erzeugung dieser biokompatiblen Keramik wurde die Strategie des Laser Surface Sintering-Verfahrens (LSS-Verfahren) angewandt. Das LSS-Verfahren gehört zu den Rapid Prototyping-Verfahren, bei denen die sukzessive Herstellung eines Bauteils aus einem dreidimensionalen, elektronischen CAD-Modell ein Hauptmerkmal ist [5]. Ein wesentlicher Nutzen der Rapid Prototyping-Verfahren besteht in der formfreien Herstellung eines Werkstücks, und die damit verbundene Zeit- und Kostenersparnis.

Zunächst wurden aus verschiedenen Materialkomponenten Schlicker hergestellt, mit denen im Schlickerguss-Verfahren Grünkörper geschaffen wurden, aus denen die gewünschte Oberflächenkontur ausgefräst wurde. Anschließend wurde die generierte Oberflächenstruktur mittels LSS-Verfahren verdichtet. Die für das Sintern erforderliche Energie wurde von einem 100 W  $\text{CO}_2$ -Laser bereitgestellt.

## **2 Stand der Technik**

### **2.1 Biokompatible keramische Materialien**

Um biokompatible keramische Werkstoffe bestehend aus Hydroxylapatit (HA) und  $\text{SiO}_2$  zu entwickeln, müssen im Vorfeld einige Überlegungen angestellt werden. Die Spezifikationen, die je nach Anwendungsgebiet variieren, sollten bekannt sein, d.h. der Anwendungsbereich und die daraus hervorgehenden Eigenschaften bestimmen zum größten Teil die Entwicklung. Beispielsweise werden Keramiken in biologisch inerte, lösliche bzw. abbaubare und oberflächenreaktive Keramiken eingeteilt. Zunächst werden hierzu einige Überlegungen und Aussagen vorgestellt, um dann anschließend daraus folgernd eine eigene Strategie zur Entwicklung biokompatibler keramischer Materialien zu generieren.

#### **2.1.1 Aufbau des menschlichen Knochens**

Das Skelett eines Menschen besteht aus mehr als 200 Knochen, die eine Vielfalt an Funktionen übernehmen, z.B. Stütz-, Schutz- und Bewegungsfunktionen oder Speicher für Calcium, Phosphat und andere Mineralien. Die Knochenmatrix setzt sich aus ca. 10 Gew.-% Wasser, ca. 20 Gew.-% organischer Matrix (überwiegend Kollagen) und ca. 70 Gew.-% biologischem Apatit (ähnlich dem Hydroxylapatit) zusammen [6]. Der innere poröse Teil eines Knochens wird als Spongiosa (schwammartig, mit Knochenmark gefüllt, besteht aus kleinen Knochenbälkchen, die sich entlang der Zug- und Drucklinien ausrichten) und der äußere als Kortikalis (kompakt) bezeichnet. Dieser äußere Knochen wird von einer eng anliegenden Bindegewebshaut, die auch Periost genannt wird, umgeben [7-10]. Ein biologischer Knochen erhält seine Stabilität aus dem Zusammenspiel der organischen (Kollagen) und der anorganischen (Apatit) Kompo-



nennten. Die organische Matrix ist für die Flexibilität des Knochens verantwortlich, die anorganischen Komponenten sorgen für die anisotrope, mechanische Stabilität [11, 12]. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Knochens.

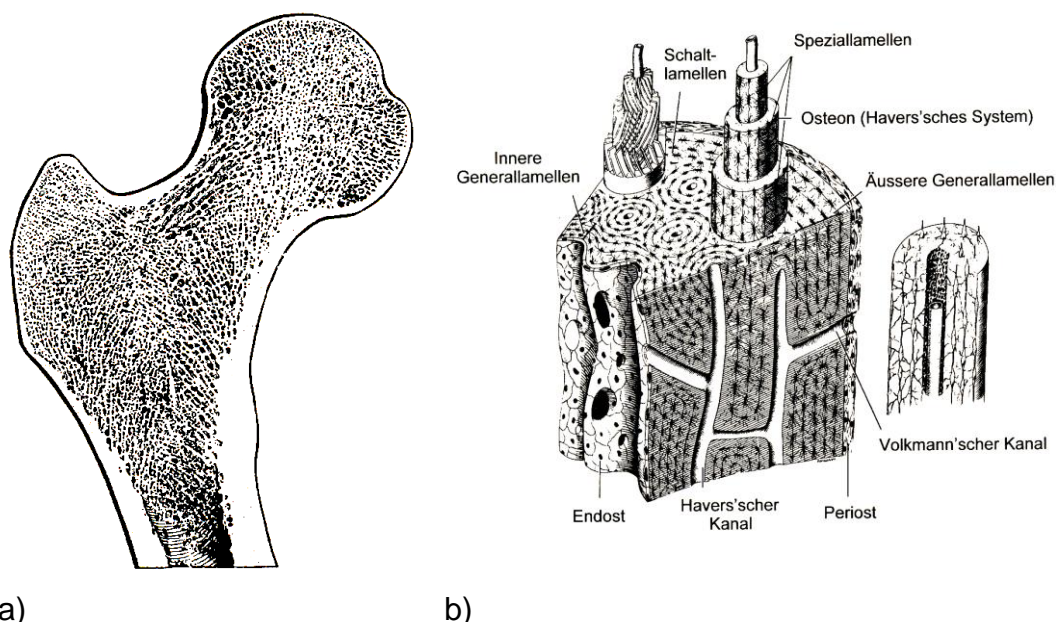


Abbildung 2.1: Schnitt der Spongiosa (a) und schematische Darstellung der Kortikalis (b)

Ein kontinuierlicher Prozess, das Knochenremodeling, bei dem der Knochen an mechanische Belastungen angepasst wird, sorgt für das dynamische Gleichgewicht beim Knochenauf- und -umbau. Etwa alle 7 Jahre findet ein kompletter Umbau statt. Formation und Resorption wird durch Osteozyten (Knochenzellen), Osteoblasten (Knochenbildungszellen) und Osteoklasten (Knochen abbauend) im Gleichgewicht gehalten [13, 14].

### 2.1.2 Anforderungen an Ersatzmaterialien und deren Einsatz in der Medizin

Der notwendige Knochenersatz beim Menschen, hervorgerufen durch Unfall oder Krankheit, in wenig- oder nicht-krafttragenden Bereichen, wie z.B. der

Schädeldecke, wird häufig durch Implantation eigener Knochensubstanz behoben [15, 16]. Dies hat den Vorteil einer hohen Biokompatibilität. Nachteilig wirken sich jedoch die begrenzte Verfügbarkeit sowie die notwendige Zusatzoperation zur Entnahme und die damit verbundenen Risiken einer Infektion oder dauerhaften Nervenschädigung aus. Um diese Nachteile zu umgehen, werden aktuell Knochenersatzmaterialien für den Einsatz in der Medizin entwickelt. Als Knochenersatzmaterialien können synthetisch hergestellte oder natürliche Materialien (von Tier-/Menschenleichen gewonnene Knochen) verwendet werden, die in den Organismus implantiert werden, um dort für einen bestimmten Zeitraum definierte Funktionen zu übernehmen. Ein ideales Knochenersatzmaterial sollte weitestgehend der Zusammensetzung des menschlichen Knochens entsprechen. Das beinhaltet die strukturellen (Mikro- und Makroporengefüge) und mechanischen (Festigkeits-) Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung, um eine optimale Verträglichkeit im Einsatzbereich zu besitzen und physiologisch mit dem vorhandenen Knochen zu interagieren bzw. um in den natürlichen Knochenverbund integriert zu werden. Weitere erstrebenswerte Eigenschaften sind der Abbildung 2.2 zu entnehmen [8, 9, 17-19].

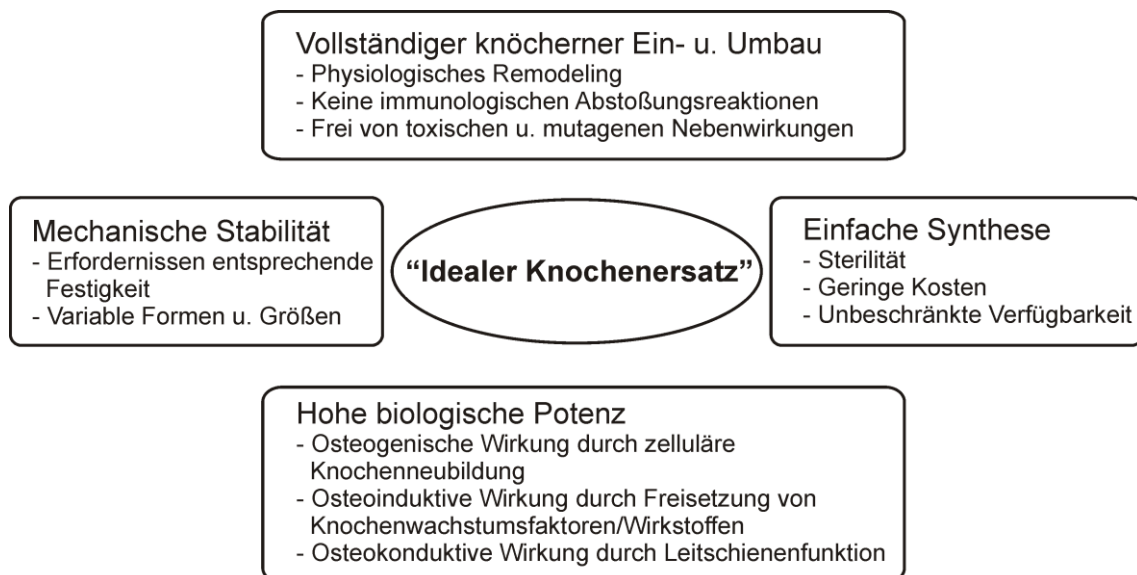


Abbildung 2.2: Charakterisierung von Knochenersatzmaterial

Durch ihre Ähnlichkeit zum körpereigenen Knochenmaterial haben sich besonders Calciumphosphate als geeignet herausgestellt und hierbei besonders Hydroxylapatit (HA) und Tricalciumphosphat (TCP) bzw. eine Mischung aus beiden. HA wird in folgenden medizinischen Anwendungsgebieten eingesetzt:

- Orthopädische Implantate,
- Knochenersatz,
- Dentalimplantate,
- Ohrimplantate,
- Wirbelersatz [3].

### 2.1.3 Binäres System $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ , insbesondere HA und TCP

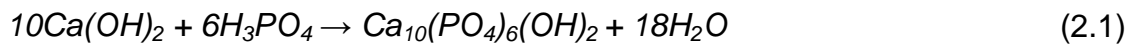
Der menschliche Knochen besteht zu ca. 70 Gew.-% aus anorganischen Bestandteilen (siehe Kapitel 2.1.1). Diese liegen überwiegend in Form von Knochenapatit, ähnlich dem Hydroxylapatit, der zu den Calciumphosphaten gehört, vor. Ein Knochenapatit besitzt zusätzliche Spurenelemente wie beispielsweise Carbonat, Magnesium, Kalium, Fluor und Natrium. Dadurch hat es eine geringere Kristallinität und höhere Löslichkeit im Vergleich zum Hydroxylapatit. Auf Grund der gegebenen Ähnlichkeit werden Calciumphosphate gerne als Knochenersatzmaterialien verwendet. Relevante Calciumphosphate, die als Ersatzmaterial eingesetzt werden, sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Neben chemischer Formel und Dichte ist auch das molare Calcium/Phosphat-Verhältnis (Ca/P) angegeben, das zusammen mit der Löslichkeit ( $K_L$ ) ein wichtiger Parameter zur Unterscheidung der Calciumphosphate ist. Mit sinkendem Ca/P-Verhältnis sinkt der pH-Wert und die Wasserlöslichkeit der Calciumphosphate steigt. Der meist eingesetzte Vertreter als Ersatzmaterial ist Hydroxylapatit (HA). Es gehört zu den Orthophosphaten und besitzt die chemische Formel  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Ein stöchiometrisch reines HA gibt es im biologischen System

nicht. Das Ca/P Verhältnis beträgt 1,67. Bei pH 7 hat es die geringste Löslichkeit und bildet folglich die stabilste Verbindung unter den Calciumphosphaten.

*Tabelle 2.1: Die wichtigsten Calciumphosphate mit Angabe der Formel, Ca/P-Verhältnis, Dichte und Löslichkeit [20]*

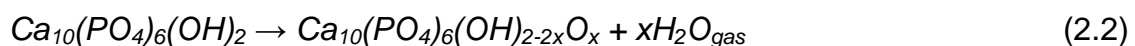
Bezeichnung	Formel	Ca/P	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Löslichkeit $K_L$
Dicalciumphosphat-Dihydrat (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	2,32	$1,83 \cdot 10^{-7} (\text{mol l}^{-1})^2$
Dicalciumphosphat-Anhydrit (DCPA)	$\text{CaHPO}_4$	1,0	2,89	$1,83 \cdot 10^{-7} (\text{mol l}^{-1})^2$
Octacalciumphosphat (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \times 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	2,61	$5,0 \cdot 10^{-50} (\text{mol l}^{-1})^7$
$\alpha$ -Tricalciumphosphat ( $\alpha$ -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	2,86	$8,46 \cdot 10^{-32} (\text{mol l}^{-1})^5$
$\beta$ -Tricalciumphosphat ( $\beta$ -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	3,07	$2,07 \cdot 10^{-33} (\text{mol l}^{-1})^5$
Amorphes Calcium-Phosphat (ACP)	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \times n\text{H}_2\text{O}$	1,2- 2,2	-	-
Calcium-defizitärer Hydroxylapatit (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$	1,5- 1,67	-	-
Hydroxylapatit (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$	1,67	3,16	$6,62 \cdot 10^{-126} (\text{mol l}^{-1})^{18}$
Tetracalciumphosphat (TTCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,0	3,05	$1,83 \cdot 10^{-7} (\text{mol l}^{-1})^2$

HA kann durch Sintern von biologischen Calciumdefizitären HA-Phasen (CDHA-Phasen) oder synthetisch erzeugt werden. Zur industriellen Herstellung von HA gibt es mehrere Möglichkeiten, z.B. die Hydrothermalsynthese, die wasserfreie Synthese oder die Festkörper- und Fällungsreaktion [21, 22]. Die Herstellungstechnologie hat einen signifikanten Einfluss auf die Pulvermorphologie, spezifische Oberfläche, Stöchiometrie und Kristallinität. Das Verfahren der Fällungsreaktion findet die häufigste industrielle Anwendung. HA wird hierbei aus Calciumhydroxid und Phosphorsäure gewonnen, was preiswert und dadurch für die Massenproduktion geeignet ist [23]:

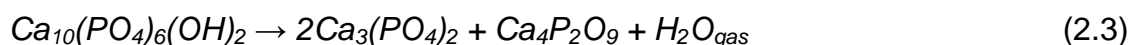


Wird die Fällungsreaktion schnell durchgeführt, haben die Ionen keine Möglichkeit sich in einem geordneten Kristallgitter anzuordnen. So entstehen zunächst kinetisch bevorzugte Octacalciumphosphate (OCP) oder röntgenamorphe Phasen. Diese Phasen sind in wässriger Lösung instabil und rekristallisieren über einen langsamen Lösungs-Wiederausscheidungsmechanismus zu der thermodynamisch stabileren HA-Phase.

Beim Sintern von HA treten Zersetzungsreaktionen auf, die zum Teil ungewollt sind und die Freisetzung von gebundenem Wasser beinhalten. Ab 850 °C wird vom HA Wasser abgespalten und es entsteht nach folgender Reaktion ein Oxyapatit [24]:



Bei einer Temperatur über 900 °C wird schließlich durch Abspaltung von Wasser das HA in Tricalciumphosphat (TCP) zersetzt [25]:



Das in Abbildung 2.3 dargestellte Phasendiagramm beschreibt die Calciumphosphate in Abhängigkeit von Temperatur und CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verhältnis nach Trömel [26]. Neben den reinen Phasen CaO und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestehen in diesem System intermediäre Verbindungen.

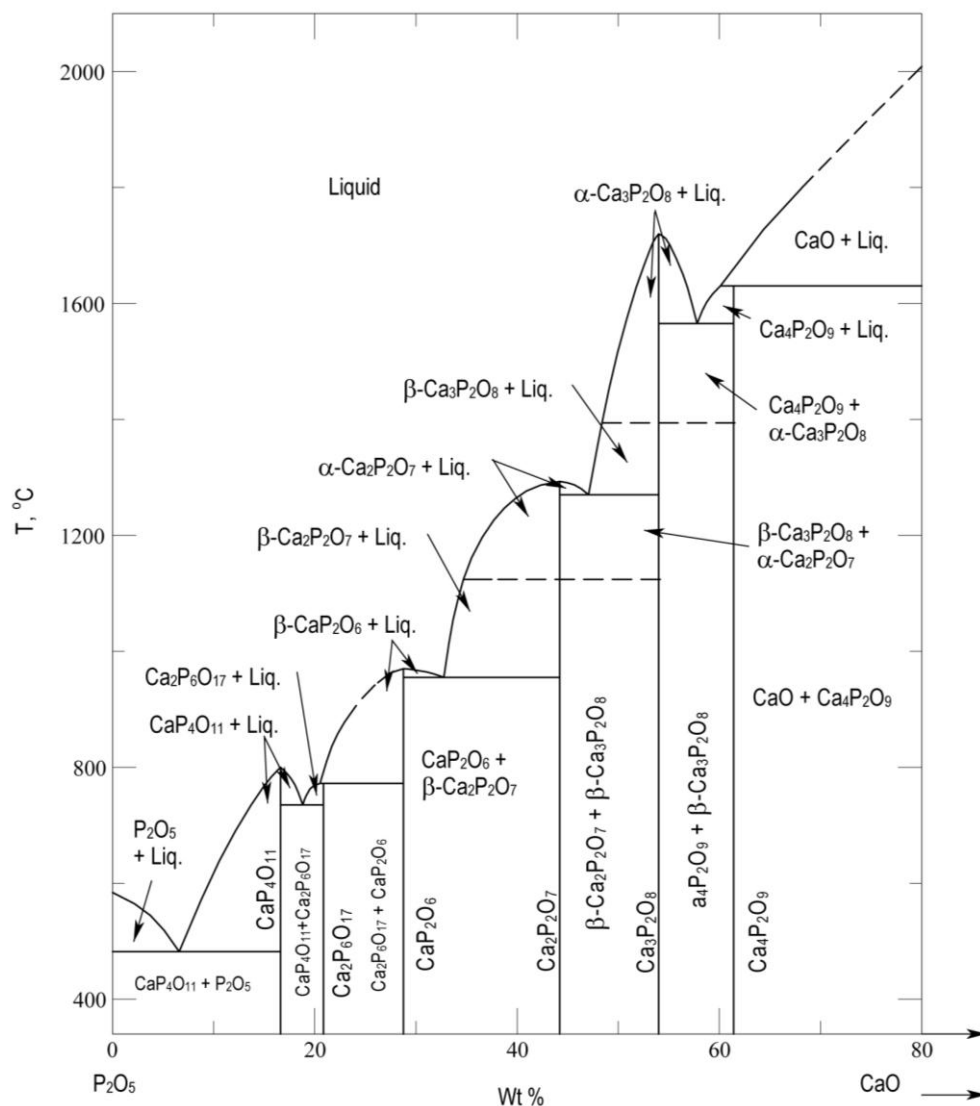


Abbildung 2.3: Phasendiagramm im binärem System  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  nach [26]

Es existieren drei stabile TCP-Modifikationen. Die reversible Ultrahochtemperaturphase  $\alpha'$ -TCP bildet sich oberhalb  $1430^\circ\text{C}$  und ist bis zum Schmelzpunkt bei  $1756^\circ\text{C}$  stabil, wird aber nicht als Knochenersatzmaterial eingesetzt [27]. Zwischen Raumtemperatur und  $1125^\circ\text{C}$  ist die rhomboedrische Tieftemperaturmodifikation  $\beta$ -TCP und zwischen  $1125^\circ\text{C}$  –  $1430^\circ\text{C}$  die monokline Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ -TCP stabil. Die Hoch- und Tieftemperaturmodifikation des TCP gehören zu den bioaktivsten Calciumphosphaten. Der Phasenübergang von  $\beta$ -TCP in  $\alpha$ -TCP liegt je nach Literatur [11, 28-30] zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1250^\circ\text{C}$  und ist mit einem Volumensprung verbunden, der bei einem Sinterprozess oberhalb der Umwandlungstemperatur zu Mikrorissen füh-

ren kann, welche die mechanischen Eigenschaften stark beeinflussen. Im Übergangsbereich können beide Phasen nebeneinander existieren. Durch Einbau von Fremdionen, z.B. durch Zugabe von MgO, konnte Ando et al. [31] die  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlungstemperatur auf 1450°C erhöhen.

Die Prozessdauer, Höchsttemperatur, Heizrate sowie die Abkühlrate sind ausschlaggebende Faktoren, welche die Verteilung der Massenanteile von HA,  $\alpha$ -TCP und  $\beta$ -TCP bestimmen, um damit gewünschte Materialeigenschaften zu erreichen [32]. Die mechanischen Eigenschaften von HA variieren je nach Herstellungs- und Sinterverfahren. Darüber hinaus hat der Porengehalt der Keramik einen großen Einfluss auf die Festigkeit. Die Dichte von HA wird zwischen 3,05 und 3,16 g/cm<sup>3</sup>, in Abhängigkeit von Ca/P-Verhältnis und eingebauten Fremdionen, genannt. Die Angaben zu den Festigkeitswerten streuen in der Literatur stark, z.B. liegt das E-Modul nach Wintermantel et al. [9] zwischen 80 – 120 GPa, die Druckfestigkeit wird zwischen 300 und 900 MPa und die Biegefestigkeit zwischen 100 bis 120 MPa angegeben. Der Ausdehnungskoeffizient von reinem HA beläuft sich nach [33] auf 14,75 [ $\cdot 10^{-6}$ /K]. Dies bereitet beim Sintern mittels Laser extreme Schwierigkeiten (siehe Kapitel 2.2.4).

#### 2.1.4 System SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>2</sub> ist ein wichtiges Einstoffsystem in der Keramik und nach H<sub>2</sub>O die am häufigsten untersuchte MX<sub>2</sub> Verbindung. Günster et al. und Engler et al. konnten zeigen, dass ein kontaminationsfreies Sintern hochreiner SiO<sub>2</sub>-Formkörper mit CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung möglich ist [34, 35]. Des Weiteren hat Gahler [36] Dentalkeramiken aus amorphem SiO<sub>2</sub> in Kombination mit dem LSS-Verfahren hergestellt und so gezeigt, dass sich amorphes SiO<sub>2</sub> unter Anwendung von CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung prozesstechnologisch verarbeiten lässt. Es wurden einsetzbare Bauteile aufgrund des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hergestellt. Der Ausdehnungskoeffizient von amorphem SiO<sub>2</sub> beläuft sich auf

0,55 [ $\cdot 10^{-6}/\text{K}$ ] und hat zur Folge, dass ein Lasersintern von amorphem  $\text{SiO}_2$  unproblematisch ist (siehe Kapitel 2.2.4) [37].

Kristallines  $\text{SiO}_2$  unterliegt in Abhängigkeit von Druck und Temperatur verschiedenen zeitabhängigen Umwandlungserscheinungen. Die Umwandlung der fünf polymorphen Modifikationen (Quarz, Tridymit, Cristobalit, Coesit und Stishovit) ineinander, dargestellt in Abbildung 2.4, geht mit einer Volumen- und Dichteänderung einher.

Die wichtigste natürliche  $\text{SiO}_2$ -Modifikation ist Quarz, der bei  $573^\circ\text{C}$  von  $\alpha$ -Quarz in  $\beta$ -Quarz übergeht (Quarzsprung) und dabei eine Volumenzunahme um 0,8% erfährt [38]. Diese führt zu erheblichen Spannungen im Gefüge.

Beim Abkühlen von Hoch-Cristobalit unter  $270^\circ\text{C}$  entsteht Tief-Cristobalit. Eine Erhitzung des Cristobalits über  $1723^\circ\text{C}$  führt zum Schmelzen und ein Abkühlen dieser Schmelze zum Kieselglas, das beim Tempern unter  $1723^\circ\text{C}$  wieder zur Kristallisation von Cristobalit führt.

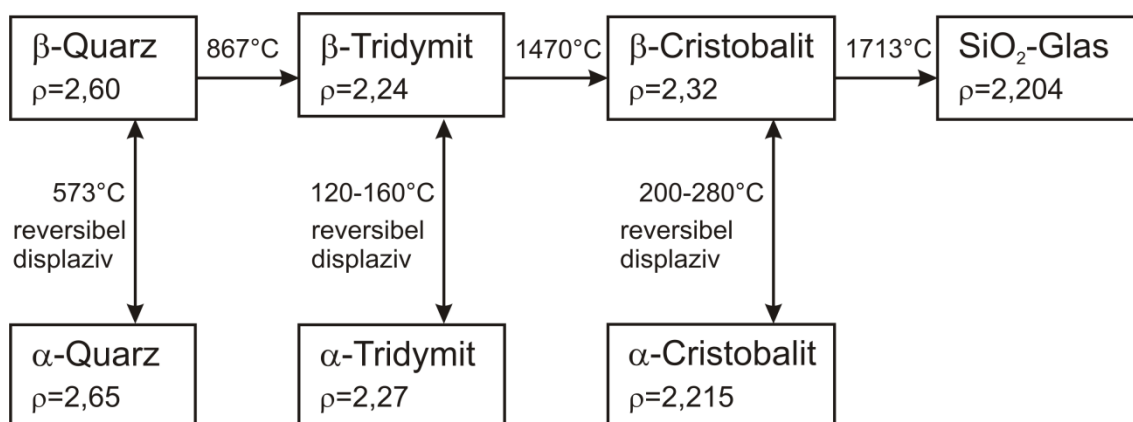


Abbildung 2.4: Das Einstoffsystem des  $\text{SiO}_2$  [38]

Der  $\alpha$ -Tridymit ist bei Raumtemperaturen stabil und erfährt bei Temperaturen größer  $100^\circ\text{C}$  zwei unstetige reversible und displazive (gleich bleibende Strukturen) Umwandlungen. Rekonstruktive (unterschiedliche Strukturen) Umwandlungen, wie z.B. die Quarz Cristobalit-Umwandlung, laufen langsam ab. Die dabei entstandene stabile Modifikation ist, wie alle rekonstruktiven Umwandlungen, durch schnelles oder plötzliches Abkühlen auch bei Raumtemperaturen detektierbar. Findet diese Umwandlung bei Temperaturen größer  $1000^\circ\text{C}$  statt,



tritt eine Volumenzunahme von bis zu 15 % auf, welche für die Praxis von enormer Bedeutung ist [38-40].

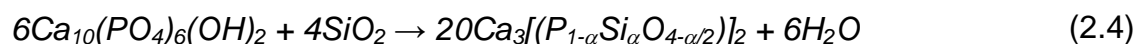
Der Einsatz eines amorphen  $\text{SiO}_2$  bedeutet in der Praxis, dass diese Kristallisationserscheinungen beim Sintern nicht auftreten und damit die prozesstechnologische Verarbeitung mittels Laser erheblich vereinfacht wird. Da das amorphe  $\text{SiO}_2$  in einer metastabilen Form vorliegt, ist es jedoch möglich, dass eine vorhandene Verunreinigung bzw. die Zugabe eines weiteren Materials in Kombination mit einem darauffolgenden Sintern zur Oberflächenkristallisation und damit zur Entstehung von Cristobalit führt.

### 2.1.5 Ternäres System $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

Medizinische Untersuchungen von Carlisle et al. [4] haben gezeigt, dass beim Einbau von Spurenelementen wie Silicium im Hydroxylapatitgitter in den Regionen, in denen das Silicium nachgewiesen wurde, eine höhere Knochenwachstumsrate herrschte. Es werden die kristallographischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften der hergestellten Keramik oder der keramischen Beschichtung beeinflusst. Dies bedeutet eine verbesserte Biokompatibilität durch eine höhere Bioaktivität [41].

Sayer et al. behandelt in seiner Arbeit zwei mögliche Mechanismen, Silicium in das Hydroxylapatitgitter einzubauen und unter Abspaltung der OH-Gruppen Silicium-stabilisiertes Tricalciumphosphat (Si-TCP) zu bilden.

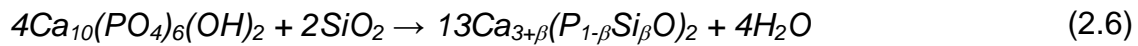
Unter Annahme eines Sauerstoffsdefizits bildet sich Si-TCP durch Substitution von  $\text{P}^{5+}$ - durch  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen unter Wasserabspaltung nach folgender Gleichung [42-45]:



Mit  $\alpha = \frac{1}{10}$  zum Ausgleich zwischen den Edukten und Produkten folgt:



Wird ein Calciumüberschuss vorausgesetzt, so bildet sich Si-TCP aus HA und  $SiO_2$  wie folgt [43]:



mit  $\beta = \frac{1}{13}$  zum Ausgleich zwischen den Edukten und Produkten ergibt sich:



Dieser Fremdioneneinbau bedingt keine Änderung der Symmetrie der HA-Elementarzelle, jedoch variieren die Gitterkonstanten durch den Einbau der  $Si^{4+}$ -Ionen. Das gebildete Si-TCP besitzt eine monokline Struktur mit der Raumgruppe  $P2_1/a$  und abgeschätzten Gitterparametern  $a=12,863\pm0,004 \text{ \AA}$ ,  $b=9,119\pm0,003 \text{ \AA}$ ,  $c=15,232\pm0,004 \text{ \AA}$ ,  $\beta=126,3\pm0,1^\circ$  und ähnelt damit stark dem  $\alpha$ -TCP wie es von Mathew [46] und Elliot [20] definiert wurde. In Abbildung 2.5 sind die Kristallstrukturen vom HA,  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP und  $\alpha$ -Si-TCP graphisch abgebildet (Programm: Mercury 2.2). Zur Darstellung des  $\alpha$ -Si-TCP wurde beispielhaft Phosphor (grün) durch Silicium (gelb) ersetzt (d). Des Weiteren wird vom  $\alpha$ -TCP und  $\alpha$ -Si-TCP jeweils ein Ausschnitt der Kristallstruktur und nicht die komplette Struktur gezeigt, da hauptsächlich der Phosphor/Silicium Austausch verdeutlicht werden soll.

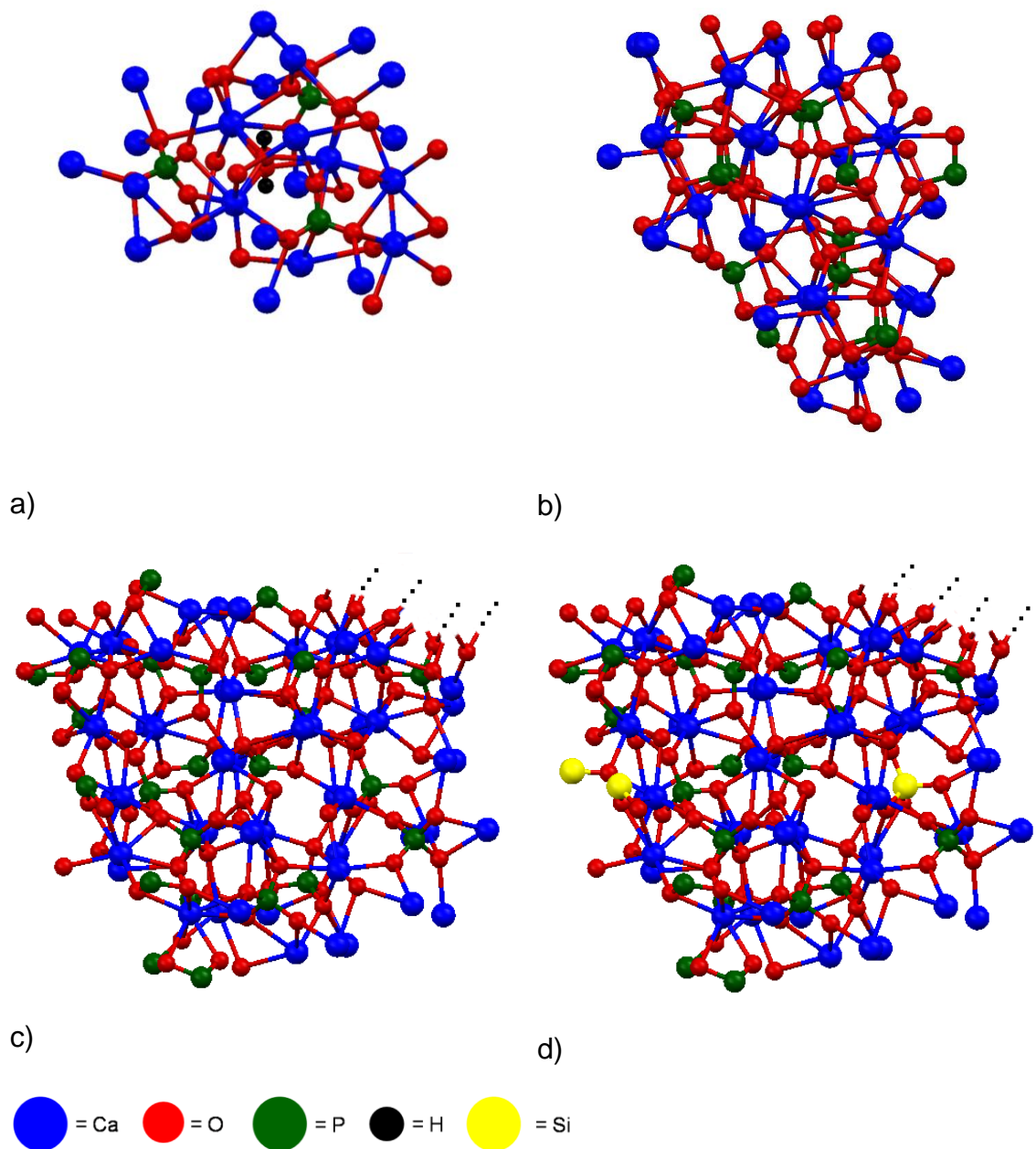


Abbildung 2.5: Schematische Darstellungen der Kristallstrukturen HA (a),  $\beta$ -TCP (b),  $\alpha$ -TCP (c) und  $\alpha$ -Si-TCP (d)

Ruys [47] konnte in seiner Arbeit nach Dotierung des HA mit  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen und anschließendem Sintern bei  $1100^\circ\text{C}$  für eine Stunde in Luftatmosphäre Calcium-Silicophosphate ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ ) und dotiertes Si-HA mit der Formel  $\text{Ca}_{10}(\text{P}_{0,94}\text{Si}_{0,06}\text{O}_4)_6(\text{OH})_{1,64}$  nachweisen. Gleichzeitig beschreibt er in seiner Arbeit die progressive Zunahme von  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP und einer amorphen Si-P-O-Phase bei Erhöhung der  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen.

In der Literatur [26, 48, 49] existieren diverse  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Phasendiagramme, die sich aufgrund der verschiedenen experimentellen Bedingungen unterscheiden. In Abbildung 2.6 ist das Phasendiagramm von Fix et al. [49] dargestellt. Hier werden Ergebnisse von Nurse et al. [48] (Bereich oberhalb der Liquiduslinie) und Trömel [26] berücksichtigt.

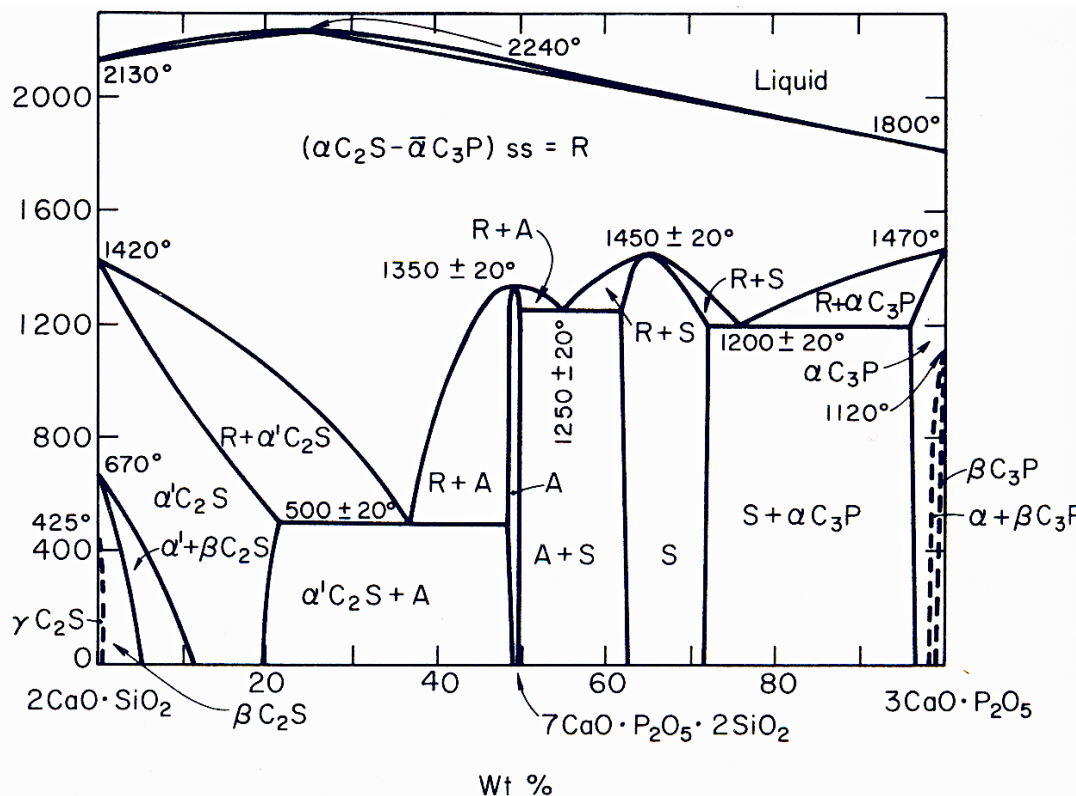


Abbildung 2.6: Das ternäre  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Phasendiagramm nach [49]

Mit Hilfe dieses Diagramms haben Putlayev et al. [50] die maximale Löslichkeit von Silicium im HA-Gitter abgeschätzt und im Anschluss den Einfluss des Siliciums auf das Sintern der HA-Keramik untersucht. Der Einbau des Siliciums in das HA-Gitter hatte eine signifikante Unterdrückung des Kornwachstums im Anfangsstadium des Sinterprozesses zur Folge. Die Korngrenzenmobilität wurde herabgesetzt, bei gleichzeitiger Erhöhung der Porenmobilität. Hervorgerufen durch den benötigten Ladungsausgleich resultiert eine Gitterinstabilität des Si-HA. Hieraus wurde gefolgert, dass der Einfluss des Siliciums auf das Sinterverhalten als Segregation zu den Korngrenzen betrachtet werden kann.

---

Jedoch beziehen sich diese Arbeiten auf den Zusatz von Silicium in geringen Dosen (maximal 5 Gew.-%). In dieser Arbeit wurde mit einer Zugabe von 30-60 Gew.-% amorphem  $\text{SiO}_2$  ein weitaus höherer Gehalt gewählt, da der thermische Ausdehnungskoeffizient vom amorphen  $\text{SiO}_2$  sehr gering ist. Eine Kombination mit HA lässt einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu reinem HA erwarten. Dieses sollte ein Sintern mittels Laser prozesstechnisch begünstigen (siehe Kapitel 2.2.4).

## 2.2 Laser Surface Sintering

Zur Entwicklung von keramischen Produkten mit komplexer Geometrie und geringer Stückzahl haben sich seit einiger Zeit Rapid Prototyping-Verfahren durchgesetzt. Eine ausführliche Einteilung und Übersicht dieser Verfahren hat Weis [51] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird das Laser Surface Sintering (LSS) zur Entwicklung einer biokompatiblen Keramik eingesetzt. Das LSS-Verfahren gehört zu den formfreien Herstellungsverfahren, bei denen die sukzessive Herstellung eines Bauteils aus einem dreidimensionalen, elektronischen CAD-Modell ein wesentliches Merkmal ist. Die gewünschte Oberflächenkontur wird ausgefräst und die für das Sintern benötigte Energie wird von einem 100 W CO<sub>2</sub>-Laser bereitgestellt. Durch einen PID-Regler lässt sich die Probenoberflächentemperatur im Brennfleck erfassen, wodurch es möglich ist, das Material temperaturgesteuert zu sintern.

### 2.2.1 Licht und dessen Eigenschaften

Licht lässt sich als transversale, elektromagnetische Strahlung definieren. Dabei ist zu beachten, dass Licht je nach Umgebung und Wechselwirkung mit Materie unterschiedliche Eigenschaften aufweist. Zum einen kann es einen Wellencharakter und zum anderen einen Teilchencharakter aufzeigen. Es gibt kein einfaches physikalisches Modell, das alle beobachteten Phänomene beschreibt. Bei Phänomenen wie Ausbreitung, Interferenz und Beugung verhält sich Licht als Welle. Bei Wechselwirkungen mit Materie kann Licht als ein Strom von Photonen beschrieben werden. Nach Planck wird dabei jedem Quant eine bestimmte Energiemenge zugeschrieben, die wie folgt definiert ist [52]:

$$W = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2.8)$$

$W$  = Energie eines Quants

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^2$  (Planck'sches Wirkungsquantum)

$\nu$  = Frequenz

$c$  = Lichtgeschwindigkeit

$\lambda$  = Wellenlänge

Wenn das Licht auf Materie trifft, treten Wechselwirkungen auf, die je nach Eigenschaften des Materials verschiedene Reaktionen hervorrufen. Diese Effekte werden unterschieden in Transmission, Absorption und Reflexion (siehe Abbildung 2.7) [53].

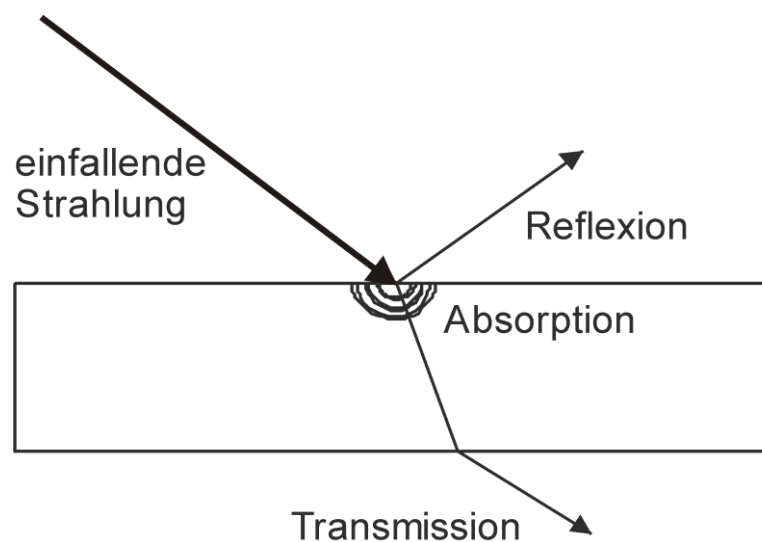


Abbildung 2.7: Strahlungseffekte einer einfallenden Strahlung auf einen Körper

Gibt es eine Wechselwirkung zwischen den Photonen und der Materie, findet eine Absorption oder eine Reflexion statt. Bei der Absorption trifft das Photon auf Materie und verursacht entweder eine Erhöhung der Gitterschwingung oder eine Anregung der einzelnen Atome bzw. Moleküle, so dass insgesamt ein höheres Energieniveau erreicht wird. Die Erhöhung des allgemeinen Energieniveaus im Material wird makroskopisch als Temperaturerhöhung wahrgenommen. Bei der Absorption wird das Photon vernichtet. In welchem Ausmaß Absorption stattfindet, ist vom Materialtyp sowie dessen Oberflächenbeschaffen-

heit abhängig. Bei der Reflexion werden die Photonen beim Auftreffen auf die Oberfläche der Materie im gleichen Winkel abgestoßen. Durchlaufen die Photonen die Materie ohne beeinflusst zu werden, gibt es keine Wechselwirkung. Dies wird als Transmission bezeichnet. Im realen Fall treten alle drei Wechselwirkungen gleichzeitig auf, sodass bei einer Bilanzierung eines Photonenstroms folgender Zusammenhang gilt:

$$A + R + T = 1 \quad (2.9)$$

$A$  = Absorption

$R$  = Reflexion

$T$  = Transmission

Die Absorption und damit die maximal mögliche Eindringtiefe  $d_{max}$  der Strahlung in ein Material ist von der Wellenlänge abhängig. Wird zur Beschreibung der Absorption eine Lichtwelle mit der Intensität  $I_0$  betrachtet, die auf ein Material der Schichtdicke  $d$  einfällt, so nimmt die Intensität  $I_{(d)}$  exponentiell ab und lässt sich wie folgt beschreiben (Lambert-Beer'sches-Gesetz) [54]:

$$I_{(d)} = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (2.10)$$

mit dem materialabhängigen Absorptionkoeffizient  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (2.11)$$

$k$  = Absorptionskonstante



Jeder Körper bzw. jede Materie, der bzw. die eine Temperatur ungleich 0 K besitzt, emittiert eine gewisse Menge an elektromagnetischer Strahlung (Wärmestrahlung). Diese kann gemessen werden, wodurch sich Rückschlüsse auf die Oberflächentemperatur ergeben. Ein schwarzer Körper bzw. Strahler wird als perfekter Strahler bezeichnet, da dessen Emissionsgrad  $\varepsilon = 1$  ist. Jegliche Strahlung, die auf den Körper trifft, wird absorbiert und in innere Energie umgewandelt. Diese wird anschließend als Wärmestrahlung emittiert [55]. Des Weiteren besteht eine Abhängigkeit zwischen der Emission bzw. Absorption und der Wellenlänge. Dieser Zusammenhang wurde als erstes von Kirchhoff formuliert:

$$\varepsilon(T, \lambda) = \alpha(T, \lambda) \quad (2.12)$$

$T$  = Temperatur

$\lambda$  = Wellenlänge

$\varepsilon$  = Emissionskoeffizient

$\alpha$  = Absorptionskoeffizient

Wird die emittierte Strahlung auf eine definierte Fläche und Wellenlänge bezogen, ergibt sich die spektrale spezifische Ausstrahlung. Dieser Zusammenhang wird als Plancksches Gesetz bezeichnet:

$$M_{\lambda s}(T, \lambda) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[ e^{\left( \frac{c_2}{T \cdot \lambda} \right)} - 1 \right]} \quad (2.13)$$

$M_{\lambda s}$  = spektrale spezifische Ausstrahlung

$c_1$  = Strahlungskonstante;  $(3,74177107 \pm 0,00000029) \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2$

$c_2$  = Strahlungskonstante;  $(14387,752 \pm 0,024) \text{ } \mu\text{mK}$

Wird das Plancksche Gesetz integriert, ergibt sich die Gesamtstrahlung über alle Wellenlängen, das Stefan-Boltzmann-Gesetz:

$$M_s(T) = \sigma \cdot T^4 \quad (2.14)$$

$M_s$  = spezifische Ausstrahlung des schwarzen Körpers über alle Wellenlängen

$\sigma$  = Strahlungskonstante;  $(5,670400 \pm 0,000040) \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$

In der Realität existiert ein schwarzer Strahler nicht. Das hat zur Folge, dass jede Strahlenquelle eine niedrigere Emission gegenüber dem Schwarzen Strahler hat, und dass reale Körper eine Emissivität  $\varepsilon < 1$  besitzen. Zwischen der Emissivität eines schwarzen und eines realen Körpers besteht ein proportionaler Zusammenhang. Damit ist es möglich, das Stefan-Boltzmann und das Plancksche Gesetz zu modifizieren und auf reale Strahler wie folgt anzuwenden:

$$M_r(T) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (2.15)$$

$M_r$  = spezifische Ausstrahlung eines realen Körpers über alle Wellenlängen

und

$$M_\lambda(T, \lambda) = \varepsilon \cdot \frac{c_1}{\lambda^5 \left[ e^{\left( \frac{c_2}{T \cdot \lambda} \right)} - 1 \right]} \quad (2.16)$$

$M_\lambda$  = spektrale spezifische Ausstrahlung eines realen Körpers

Ist der Emissionskoeffizient bekannt, so können mit den beiden letzten Gleichungen die entsprechenden Ausstrahlungen eines realen Körpers direkt berechnet werden. Dies bildet die theoretische Grundlage zur Messung der Oberflächentemperatur mittels Pyrometrie.

### 2.2.2 CO<sub>2</sub>-Laser

Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise und des Aufbaues eines Lasers ist ausführlich in diversen Literaturstellen [54, 56-58] zu finden. Aus diesem Grund wird ausschließlich auf den eingesetzten CO<sub>2</sub>-Laser eingegangen.

Der CO<sub>2</sub>-Laser ist neben dem Neodym YAG-Laser einer der am häufigsten genutzten Laser, da Leistungen bis zu 100 kW und Wirkungsgrade von 10 – 20 % realisierbar sind. Als aktives Lasermedium fungiert das CO<sub>2</sub>-Gas. Im Laserrohr ist ein Gasgemisch aus CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und He. Durch Zugabe von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> können während der Entladung entstehende Dissoziationsprodukte reduziert werden [58]. Der Laserstrahl wird von den Energieübergängen der CO<sub>2</sub>-Moleküle erzeugt, die in drei verschiedenen Vibrationszuständen (Biegeschwingungen, symmetrische Streckschwingungen und asymmetrische Streckschwingungen) vorliegen können. Zwei Mechanismen führen zur Anregung der Moleküle. Zu einem kleinen Anteil erfolgt durch die Elektronen der Gasentladung eine direkte Anregung (externe Energiequelle). Der weitaus größere Anteil wird von metastabilen N<sub>2</sub>-Molekülen angeregt. Die Elektronen der Gasentladung heben die N<sub>2</sub>-Moleküle auf ein höheres Energieniveau. Anschließend geben die metastabilen Moleküle ihre Energie an die CO<sub>2</sub>-Moleküle durch direkte Stöße ab. Die angeregten CO<sub>2</sub>-Moleküle emittieren Photonen in den Wellenlängen 9,6 µm bzw. 10,6 µm. Welche Wellenlänge emittiert, ist davon abhängig, in welches Vibrationsniveau der Übergang führt. Der Anteil von He im Laserrohr beträgt bis zu 80 %. Das Gas dient zum einen zur Erhöhung des Gasdruckes im Rohr und zum anderen entleeren die He-Moleküle durch Stöße die unteren Energieniveaus der CO<sub>2</sub>-Moleküle, sodass die Erzeugung der Besetzungsinversion un-

terstützt wird [54, 58]. Der CO<sub>2</sub>-Laser arbeitet mit Wellenlängen die im infraroten Bereich (10,6  $\mu\text{m}$  und 9,6  $\mu\text{m}$ ) liegen. Abbildung 2.8 zeigt die grundsätzliche Absorption von Metallen und Nichtleitern in Abhängigkeit der Wellenlänge der verschiedenen Laserstrahlung [56]. Im Wellenlängenbereich des CO<sub>2</sub>-Lasers ist der Absorptionsgrad für Nichtmetalle sehr hoch, für Metalle jedoch extrem niedrig. Nach dieser Betrachtung ist der CO<sub>2</sub>-Laser auf Grund seines Absorptionsverhaltens ideal für Rapid Prototyping-Verfahren geeignet.

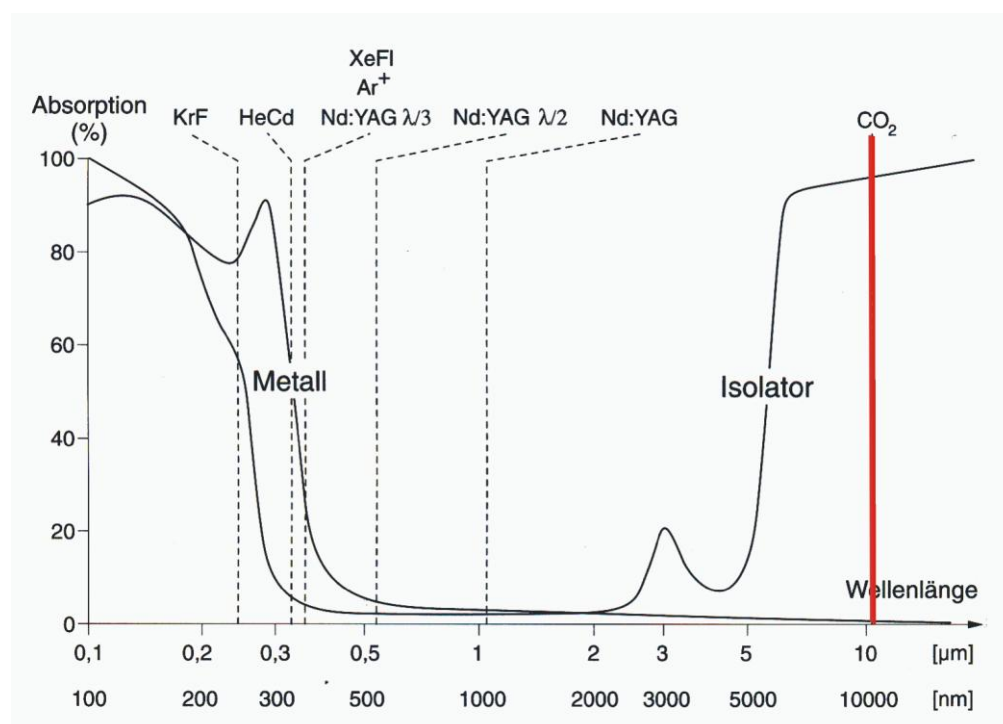


Abbildung 2.8: Absorptionsvermögen unterschiedlicher Materialien als Funktion der Wellenlänge [56]

### 2.2.3 Ankopplungsverhalten des Lasers am Material

Das Ergebnis einer Materialbearbeitung mittels Laserstrahlung ist im hohen Maß von der eingekoppelten Laserstrahlleistung abhängig. Daher müssen je nach Materialbearbeitung Leistungsdichte und Bestrahlungszeit abgestimmt werden. Eine geringe Leistungsdichte gekoppelt mit einer hohen Bestrahlungszeit hat zur Folge, dass ein großes Materialvolumen auf Grund von Wärmelei-

tung erwärmt wird. Das Material wird hingegen nur im Bereich des auftreffenden Laserstrahls erhitzt, wenn eine hohe Leistungsdichte mit einer kurzen Bestrahlungszeit kombiniert wird. Die Materialtiefe  $d$ , die mittels eines Laserpulses der Zeit  $t$  durch Wärmeleitung erwärmt wird, lässt sich nach folgender Gleichung abschätzen:

$$d \approx \sqrt{4kt} \quad (2.17)$$

$k$  = Temperaturleitfähigkeit des bestrahlten Stoffes

Die Menge der Energieeinkopplung kann nach Kreutz et al. [59] durch folgende Parameter beeinflusst werden:

- Wellenlänge,
- Eigenschaften der Oberfläche (Rauigkeit, Geometrie),
- durch Laserstrahlung auftretende Veränderungen (lokale Aufheizungen, laserinduziertes Plasma),
- Umgebungsbedingungen (Prozessgase, Deckschichten),
- Werkstückeigenschaften (Dicke).

Trifft die Laserstrahlung auf ein teilporöses keramisches Material, wird die Energieeinkopplung durch die Rauheit der Oberfläche beeinflusst. Sind die Oberflächenstrukturen klein im Vergleich zur Wellenlänge der Laserstrahlung, so wird die Absorption kaum beeinflusst. Bei Oberflächen mit Strukturen, deren Rauigkeitstiefen größer als die Wellenlänge der verwendeten Laserstrahlung sind, kommt es innerhalb der Strukturen zu Mehrfachreflexionen und folglich zu einer erhöhten Absorption, die bis zu 100% betragen kann.

Eine Materialbearbeitung mit CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung hoher Intensitäten hat zur Folge, dass die im Werkstoff absorbierte Energie nicht schnell genug abgeführt werden kann und es zu einer Erwärmung des Werkstücks kommt. Mit diesen lokalen Aufheizungen sind oft ein Aufschmelzen und Abdampfen des schmelz-

flüssigen Materials verbunden. Im Werkstück kommt es zu Gefügeumwandlungen und im Bereich der Schmelze ändert sich die Probenoberfläche, die wiederum die Absorption und damit die Energieeinkopplung beeinflusst. Phasenumwandlungen des Materials bedeuten eine Änderung der physikalischen Eigenschaften z.B. nimmt beim Übergang von fester zu flüssiger Phase die Absorption zu, während die Temperaturleitfähigkeit sinkt [54].

Aufgrund des guten Einkopplungsverhaltens der IR-Strahlung in amorphem  $\text{SiO}_2$  bietet sich der  $\text{CO}_2$ -Laser zur Strukturierung von Silikatkeramik an. Exakte Daten für HA sind bisher in der Literatur nicht bekannt. Der Einsatz von hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten in den eingesetzten Mischungen (Tabelle 3.2) lässt ein gutes Ankopplungsverhalten erwarten.

#### **2.2.4 Lasersintern von HA- $\text{SiO}_2$ -Grünkörpern**

Das Laser Surface Sintering (LSS) wurde zur Entwicklung biokeramischer Materialien eingesetzt. Das Verfahren gehört zu den formfreien Herstellungsverfahren, bei dem die sukzessive Herstellung eines Bauteils aus einem dreidimensionalen, elektronischen CAD-Modell ein wesentliches Merkmal ist. Die gewünschte Oberflächenkontur wird ausgefräst und in diesem Fall wird die für das Sintern benötigte Energie von einem 100 W  $\text{CO}_2$ -Laser der Firma Rofin bereitgestellt. Beim Sintern gibt es zum einen die Möglichkeit zum Sintern ohne flüssige Phase und zum anderen das Sintern mit flüssiger Phase. Ohne flüssige Phase finden Materialtransporte ohne Schwindung (die Kondensation, die Oberflächendiffusion und die von der Oberfläche ausgehende Volumendiffusion) statt. Die Volumendiffusion ausgehend von Korngrenzen und die Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze gehören zu den Materialtransporten mit Schwindung. Alle Umordnungsprozesse der genannten Mechanismen sind sehr stark zeit- und temperaturabhängig [38]. Das Sintern mit flüssiger Phase beinhaltet neben den eben genannten Materialtransporten den Lösungs-Wiederausscheidungs-Prozess und führt zu einem beschleunigten Verdich-

tungsprozess. Gegenüber dem Ofensintern ist ein großer Vorteil des Lasersinterns, dass schnelle Aufheiz- und Abkühlraten realisiert werden können. Innerhalb kurzer Zeit wird eine hohe Energiedichte in den Sinterkörper eingebracht um diesen zu verdichten und so Prozesszeiten beim Sintern deutlich zu verkürzen. Auch beim Lasersintern sind die Aussagen der Literatur über die Verdichtungsmechanismen beim Lasersintern vielfältig. Es werden Fest- und Flüssigphasensintern diskutiert [60, 61].

Mit einem PID-Regler lässt sich die Probenoberflächentemperatur im Brennfleck erfassen. Weicht die Isttemperatur von der vorgegeben Solltemperatur ab, lässt sich die Laserleistung entsprechend regeln und es ist möglich, die Probetemperaturgesteuert zu sintern [62]. Diese Möglichkeit der Regelung ist von entscheidender Bedeutung für Materialien, die bei höheren Temperaturen Phasenumwandlungen im Zusammenhang mit Volumenänderungen unterliegen. Zu diesen Materialien gehört z.B. HA. Beim reinen HA erschweren zum einen die temperaturbedingten Phasenumwandlungen und zum anderen der hohe Ausdehnungskoeffizient ( $14,75 \cdot 10^{-6}/K$ ) das Lasersintern [33]. Dagegen besitzt das amorphe  $SiO_2$  einen geringen Ausdehnungskoeffizienten ( $0,55 \cdot 10^{-6}/K$ ) und viele Literaturstellen belegen die Möglichkeit eines Lasersinterns [36, 63]. Es wird angenommen, dass ein Ausdehnungskoeffizient, der sich beim Mischen dieser beiden Materialien einstellt, sich im Bereich zwischen den beiden Ausdehnungskoeffizienten bewegt. Dies hätte zur Folge, dass mit steigendem amorphem  $SiO_2$ -Gehalt der Ausdehnungskoeffizient der Mischung sinkt und dies das rissfreie Sintern mittels Laser wesentlich erleichtert.

## 2.3 Statistische Versuchsplanung

Um zu klären, welche der Einflussgrößen hauptsächlich Auswirkungen auf die Rissbildung während des Lasersinterns haben, könnten Einzelversuche durchgeführt werden. Diese wären jedoch sehr zeit- und arbeitsintensiv und beinhalten das Risiko, Zusammenhänge bzw. Wechselwirkungen zwischen Faktoren nicht zu erfassen. Die Versuchsplanung, auch Design of Experiments (DoE) genannt, bietet die Möglichkeit, gezielt zu wiederholbaren Ergebnissen zu gelangen. Neben der Zeit- und Kostenersparnis und gleichzeitiger Durchführung einer genügend großen Anzahl von Versuchen, um relevante Unterschiede zu erkennen, bietet der praktische Einsatz noch weitere Vorteile [64].

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Versuchsplanung nach Taguchi gearbeitet, um eine Laserparameterstudie mit drei Einflussgrößen durchzuführen und auszuwerten [65, 66]. Die Pläne nach Taguchi erlauben die Betrachtung einer größeren Anzahl von Parametern bei deutlich geringerem Versuchsumfang. Voraussetzung hierfür ist, dass es zwischen den Faktoren keine Wechselwirkungen gibt.

Eine Einführung in die klassischen Versuchspläne sowie die Philosophie und Umsetzung der Taguchi-Methodik wurde von Palm 2007 ausführlich beschrieben [67, 68]. An dieser Stelle wird nur auf die zur Durchführung der Laserparameterstudie relevanten Angaben eingegangen.

Die Zielgröße ist eine abhängige Variable (in der vorliegenden Arbeit: Risse), die durch das Ergebnis eines Versuches charakterisiert wird. Sie kann durch verschiedene Einflussgrößen (unabhängige Variablen, die als Faktoren bezeichnet werden) beeinflusst und variiert werden. Eine unbeabsichtigt wirkende Einflussgröße verursacht Schwankungen der Zielgröße und wird als Störgröße bezeichnet. Stufen sind bestimmte Einstellwerte, die für die Faktoren festgelegt werden. Sie dienen der Eingrenzung des Versuchsbereichs. Versuche mit mehrstufigen qualitativen Faktoren haben den großen Nachteil, dass die Anzahl der Faktorstufenkombinationen sehr schnell mit der Anzahl der Faktoren zunimmt, wenn diese Verfahren auf vollständige faktorielle Pläne angewendet werden. Aus diesem Grund soll die Laserparameterstudie mit einem fraktionel-



len Plan für mehrstufige Faktoren durchgeführt werden. Tabelle 2.2 zeigt einen  $L_{16}(4)^5$  Screening-Plan für vierstufige Faktoren. Die Stufen werden jeweils mit 1, 2, 3, und 4 bezeichnet und die Faktoren mit A, B, C, (D) und (E) [69, 70].

Tabelle 2.2:  $L_{16}(4)^5$  Screening-Plan für vierstufige Faktoren [64]

Nr.	A	B	C	(D)	(E)
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

Bei Betrachtung zweier beliebiger Faktoren treten jeweils alle Faktorstufenkombinationen auf. Die Pläne sind in diesem Sinne ausgewogen. Mindestens eine der Spalten sollte nicht mit einem Faktor belegt sein, da diese zur Absicherung gegen Wechselwirkungen benötigt wird. In der vorliegenden Arbeit werden drei „echte“ Faktoren (Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Spurabstand) auf vier Stufen betrachtet. Dies ergibt einen Versuchsumfang von 16 Faktorkombinationen. Die in Klammern dargestellten Faktoren (D) und (E) dienen der Schätzung der Zufallsstreuung und der Absicherung gegen Wechselwirkungen. Versuche mit mehrstufigen qualitativen Faktoren werden mit einer Varianzanalyse (ANOVA) ausgewertet. Bei der Varianzanalyse wird vorausgesetzt, dass die Einzelwerte innerhalb jeder Stufe normal verteilt sind, und zwar mit dem gleichen  $\sigma$  (Standardabweichung) für alle Stufen. Aufgrund des Versuchsplans kann die Varianz  $s^2$  für jeden Faktor direkt aus den Mittelwerten  $\bar{x}$  der Ver-

suchsergebnisse für die einzelnen Stufen dieser Faktorspalten (auch Randmittelwerte genannt) berechnet werden. Der Mittelwert ist die durchschnittliche Größe aus den gesamten Stichprobenwerten und wird wie folgt berechnet:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n_i} = \frac{1}{n_i} \cdot \sum_{i=1}^{n_i} x_i \quad (2.18)$$

$n_i$  = Anzahl der Stichprobenwerte

$x_1, x_2, x_n = x_i$  = einzelne Stichprobenwerte.

Die Varianz gibt an wie stark die Stichproben streuen. Sie lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$s_a^2 = \frac{1}{n_i - 1} \cdot \sum_{i=1}^{n_i} (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.19)$$

$n_i - 1$  = die Anzahl der Freiheitsgrade

Sind alle  $x_i$  zahlenmäßig gleich, so wird  $x_i = \bar{x}$  und die Varianz ist null, in jedem anderen Fall gilt  $s_a^2 > 0$ .

Bei  $n = 1$  ergibt sich die Varianz der Zufallsstreuung aus den Spalten, die nicht mit Faktoren belegt waren. Sind mehrere Spalten nicht belegt, wird der Mittelwert der Varianzen verwendet und die Freiheitsgrade addiert [71]. Die Ergebnisse werden auf ihre Signifikanz mittels „F-Test“ überprüft. Die Prüfgröße  $F_{Prüf}$  ergibt sich aus:

$$F_{Prüf} = \frac{n \cdot s_{\bar{x}}^2}{s^2} \quad (2.20)$$

Ist  $F_{Prüf}$  kleiner gleich dem kritischen F-Wert, so sind die Streuungsunterschiede zufällig, andernfalls sind sie signifikant. Die F-Werte sind von der Sicherheitswahrscheinlichkeit, der Anzahl der Stufen und der Anzahl der Einzelwerte bzw. von den Freiheitsgraden ( $f_1 = n_1 - 1$ ,  $f_2 = n_2 - 1$ ) abhängig. Die kritischen F-Werte sind der Literatur zu entnehmen [69, 72].

### 3 Experimentelles

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer rissfreien Keramik aus biokeramischem Material mittels Laser Surface Sintering (LSS) unter Durchführung einer statistischen Versuchsplanung nach Taguchi. In Abbildung 3.1 ist das Fließschema der Vorgehensweise zur Charakterisierung nach den einzelnen Entwicklungsschritten dargestellt.

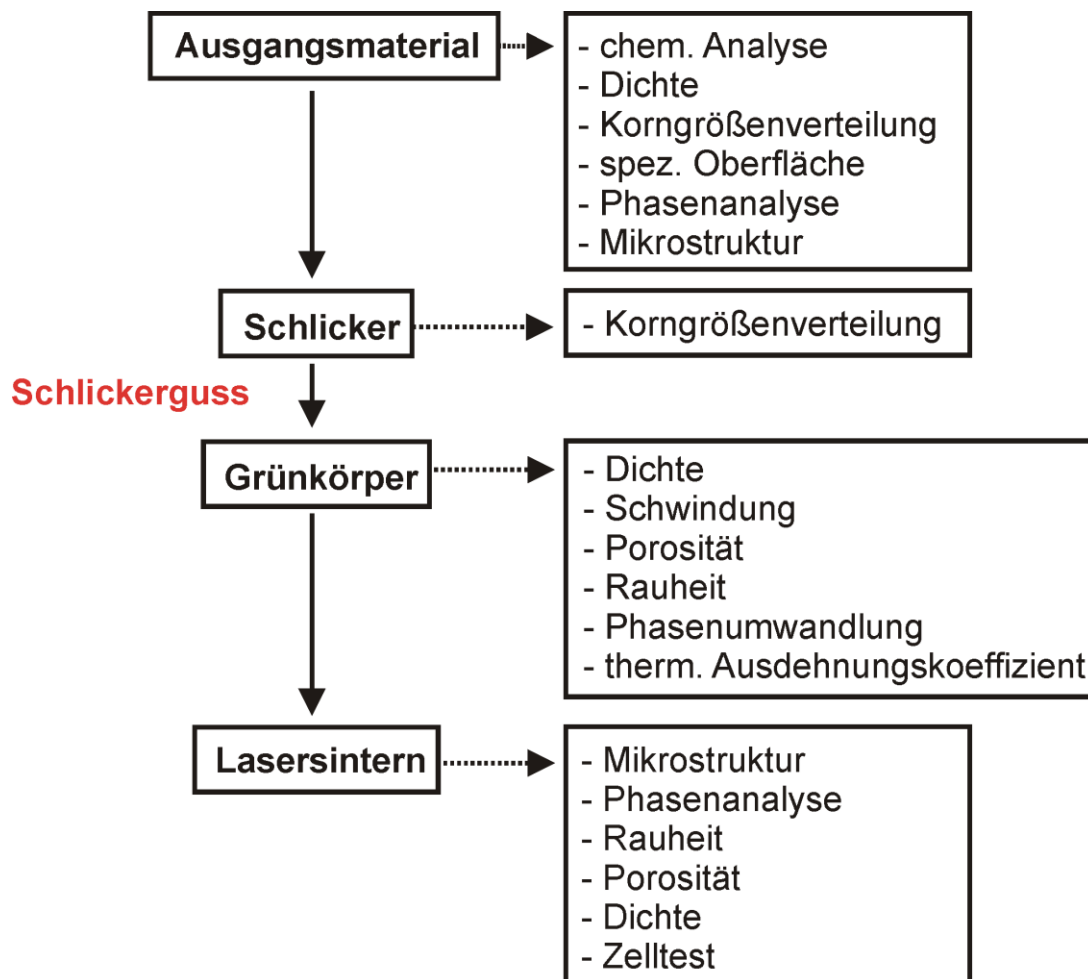


Abbildung 3.1: Fließschema zur Vorgehensweise zur Charakterisierung nach den einzelnen Entwicklungsschritten

Im folgenden Kapitel werden die Ausgangsmaterialien charakterisiert. Anschließend werden die Herstellung der Grünkörper, der Aufbau und die Funktion der Laseranlage und die Laserparameterstudie zur Bestimmung der optimalen La-

serparameter beschrieben. Abschließend werden die verwendeten Analysemethoden vorgestellt.

### 3.1 Beschreibung der Ausgangsmaterialien

Beim LSS-Prozess wurde zur Herstellung der Grünkörper neben einem synthetischen Hydroxylapatit (Pentacalciumhydroxidorthophosphat) der Firma Budenheim (Budenheim, Deutschland) ein amorphes  $\text{SiO}_2$  des Typs MKC 400 der Firma Mitsubishi (Tokyo, Japan) verwendet [73].

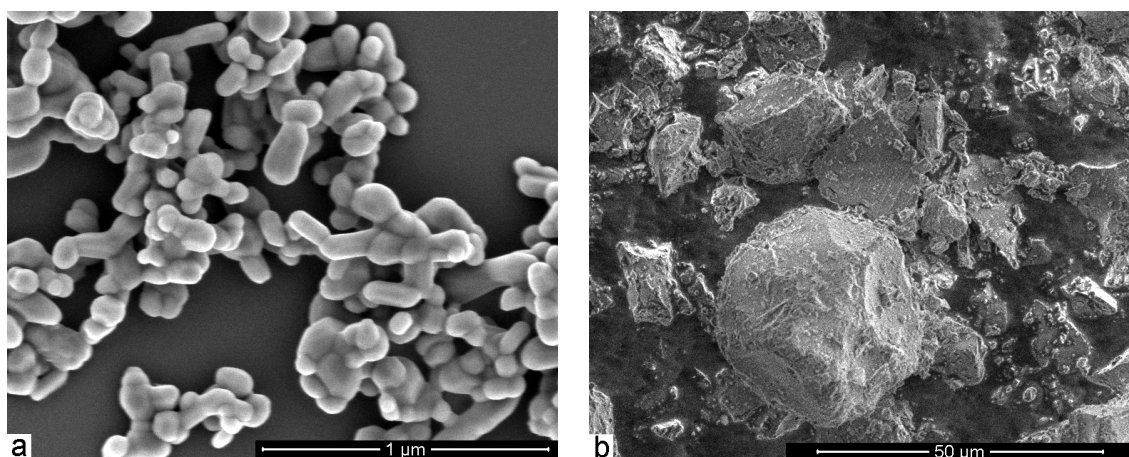


Abbildung 3.2: Verwendete Ausgangspulver (HA (a) und amorphes  $\text{SiO}_2$  (b)) (Pulver, Ultraschallbad, mit Kohle bedampft, REM)

REM-Aufnahmen der Ausgangspulver sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Das HA (Abbildung 3.2 a) wurde vor der Schlickerherstellung (siehe Kapitel 3.2) in oxidierender Umgebung calciniert. Das hat eine Reduktion der spezifischen Oberfläche von  $55,6 \text{ m}^2/\text{g}$  auf ca.  $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$  zur Folge. Das verwendete MKC 400 (Abbildung 3.2 b) wurde vom Hersteller durch Mahlung zerkleinert. Aufgrund dessen erscheinen die amorphen  $\text{SiO}_2$ -Körner als Bruchmaterial.

Die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 3.1 zu finden. Zusätzlich wurde als Dispergiermittel zur Schlickerstabilisierung und zur Erhöhung der Grünfestigkeit das Dispex A40 der Firma Ciba (Basel, Schweiz) eingesetzt.

Tabelle 3.1: Kenndaten der gemessenen Ausgangsmaterialien

Eigenschaft	Einheit	HA	SiO <sub>2</sub>
Reinheit	%	>99,9	>99,8
Dichte <sup>1</sup>	g/cm <sup>3</sup>	3,16	2,2
BET	m <sup>2</sup> /g	10,5±0,17	1,0±0,02
d <sub>5</sub>	µm	1,10	1,47
d <sub>50</sub>	µm	4,05	12,0
d <sub>95</sub>	µm	13,72	39,7
Ausdehnungs- koeffizient <sup>2</sup>	·10 <sup>-6</sup> /°C	14,75	0,55
Struktur	-	kristallin	amorph
Habitus	-	sphärisch	kantig

Abbildung 3.3 zeigt typische Röntgendiffraktogramme der Ausgangspulver in einem Winkelbereich von 5° – 60° mit einer Schrittlänge von 0,002°, zum einen das kristalline HA (blau) und zum anderen das amorphe SiO<sub>2</sub> (rot).

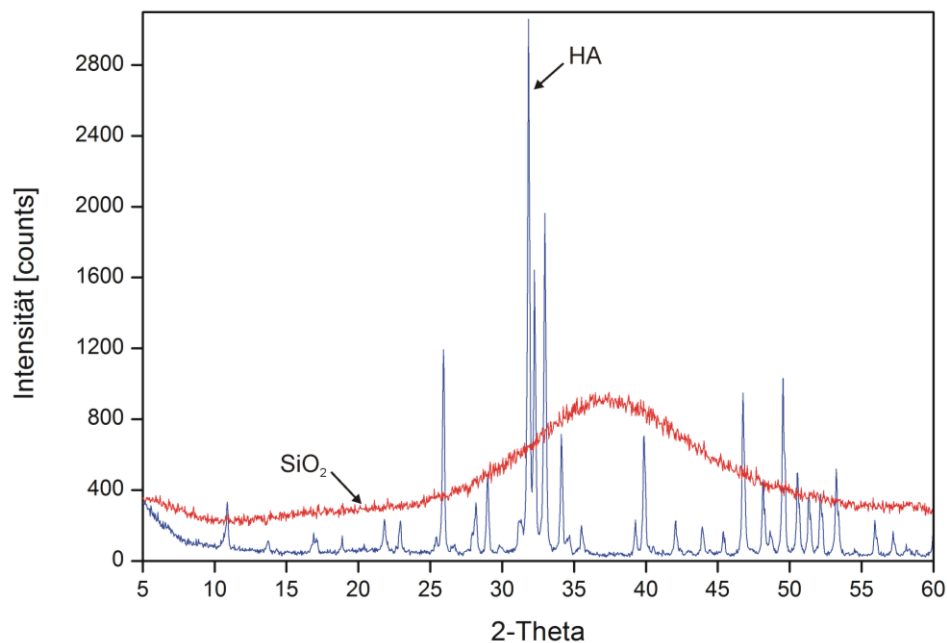


Abbildung 3.3: Röntgendiffraktogramme der Ausgangspulver HA (kristallin, blau) und SiO<sub>2</sub> (amorph, rot)

<sup>1</sup> Angabe aus Datenblatt

<sup>2</sup> Angabe aus Literatur [7,10]

### 3.2 Herstellung der Grünkörper

Die Generierung einer Biokeramik mittels LSS-Prozess wurde an mehreren Mischungen aus HA und amorphem  $\text{SiO}_2$  durchgeführt. Die Mischungsverhältnisse sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

*Tabelle 3.2: Ausgangsmischungen zur Herstellung der Grünkörper*

Bezeichnung	Einheit	4060	5050	6040	7030
HA	Gew.-%	40	50	60	70
$\text{SiO}_2$	Gew.-%	60	50	40	30

Die Mischungsverhältnisse wurden mit einem vergleichsweise hohen Anteil amorphem  $\text{SiO}_2$  gewählt. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Einsatz von Silicium die Bioaktivität erhöht (siehe Kapitel 2.1.5). Jedoch beziehen sich diese Arbeiten auf den Zusatz von Silicium in geringen Dosen (maximal 5 Gew.-%). Hier wurde ein weitaus höherer Gehalt gewählt, da in dem Bereich Forschungsbedarf besteht und der thermische Ausdehnungskoeffizient von amorphem  $\text{SiO}_2$  sehr gering ist. Eine Kombination mit HA lässt einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu reinem HA erwarten. Dieses sollte ein Sintern mittels Laser prozesstechnisch begünstigen.

Um die spezifische Oberfläche des Ausgangspulvers des HA zunächst auf etwa  $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$  einzustellen, wurde das HA-Pulver calciniert, indem es mit einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$  auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt, bei dieser Temperatur für 120 min gehalten und im Anschluss abgekühlt wurde. Im jeweiligen Mischungsverhältnis HA/ $\text{SiO}_2$  wurden wässrige Schlicker mit 75 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt. Der Zusatz an Dispergiermittel (Dispex A40) betrug 0,61 Gew.-% bezogen auf den  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ -Anteil des Schlickers. Die Schlickerherstellung erfolgte durch sukzessive Zugabe des Materials und gleichzeitiger Dispergierung auf der Rollerbank mittels  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln für 3 – 5 Tage. Das Mischungsverhältnis Mahlku-gel zu Feststoff betrug 2:1. Der fertige Schlicker wurde entgast und im Anschluss in die vorbereiteten Gipsformen gegossen. Nach 45 min wurden die Grünkörper entformt, getrocknet (24 h bei Raumtemperatur RT) und anschließend im Tro-

ckenschrank die Restfeuchte entfernt. Bevor die Proben mittels Laser gesintert werden konnten, wurden die Grünkörper nach folgendem Brennprogramm im Ofen entbindert:

RT – 300°C mit 1 K/min und 60 min Haltezeit,

300°C – 350°C mit 1 K/min und 60 min Haltezeit,

350°C – 400°C mit 1 K/min und 60 min Haltezeit,

400°C – 600°C mit 1 K/min und 60 min Haltezeit und freies Abkühlen im Ofen.

Die Entbinderung dient der Entfernung der Organik (Dispex A40), die während der Schlickerherstellung zugesetzt wurde, um den erforderlichen Feststoffgehalt zu gewähren. Zur Festlegung dieses Brennprogramms wurde im Vorfeld eine Simultane Thermische Analyse des Verflüssigers in Verbindung mit einer Massenspektroskopie durchgeführt.

### 3.3 Lasersintern

Additive 3D-Formgebungsverfahren, wie z.B. das Layer-wise Slurry Deposition-Verfahren, können durch den lagenweisen Aufbau komplexer 3D-Geometrien sehr zeitaufwendig sein und zu einem inhomogenen Gefüge führen [74]. Aus diesem Grund wurde das subtraktive Laser Surface Sintering entwickelt, dass für Geometrien, die ein homogenes Gefüge und nur eine dünne Wandstärke besitzen, geeignet ist.

Die Herstellung eines Bauteils erfolgt mit Hilfe eines 3D-CAD-Modells, entsprechender Software (Modela 4 Player) und einer Fräsmaschine (MX-20, Roland DGA Corporation, Lake Forest, Kanada), die die gewünschte Oberflächenkontur aus dem Grünkörper durch Materialabtragung ausfräst. Die für das anschließende Sintern benötigte Energie wird von einem 100 W CO<sub>2</sub>-Laser (Rofin-Sinar Laser GmbH, Plymouth, USA) bereitgestellt. Gahler hat 2007 im Rahmen seiner Dissertation ausführlich das LSS-Verfahren beschrieben [36].



Es existieren zwei Möglichkeiten die Geometrie des Bauteils zu sintern: Der ausgefräste Grünkörper wird auf einem beweglichen xyz-Tisch platziert und die Belichtung erfolgt senkrecht zur Oberfläche, oder der Grünkörper wird ausgefräst besitzt jedoch einen Sockel. Die zweite Alternative wird in dieser Arbeit eingesetzt. Somit kann eine größere Geometrie als die eigentliche Bauteilgeometrie belichtet und anschließend herausgelöst werden [36].

Nach Gahler [36] kann die Art des Sinterns mit zwei Belichtungsstrategien erfolgen. Zum einen eindimensional mit einem fokussierten Laserstrahl und daraus folgend einem sehr geringen Laserstrahldurchmesser, zum anderen zweidimensional mit einem defokussierten größeren Laserstrahldurchmesser [35]. Mit einer eindimensionalen Belichtungsstrategie kann lokal eine höhere Sinteriefe erreicht werden, wohingegen bei der zweidimensionalen Belichtungsstrategie geringere thermische Spannungen erzielt werden. Somit hat jede Strategie ihre Vor- und Nachteile und ein Optimum der Laserparameter muss für die jeweilige Materialzusammensetzung und Geometrie gefunden werden.

Eine schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Laseranlage zeigt Abbildung 3.4.

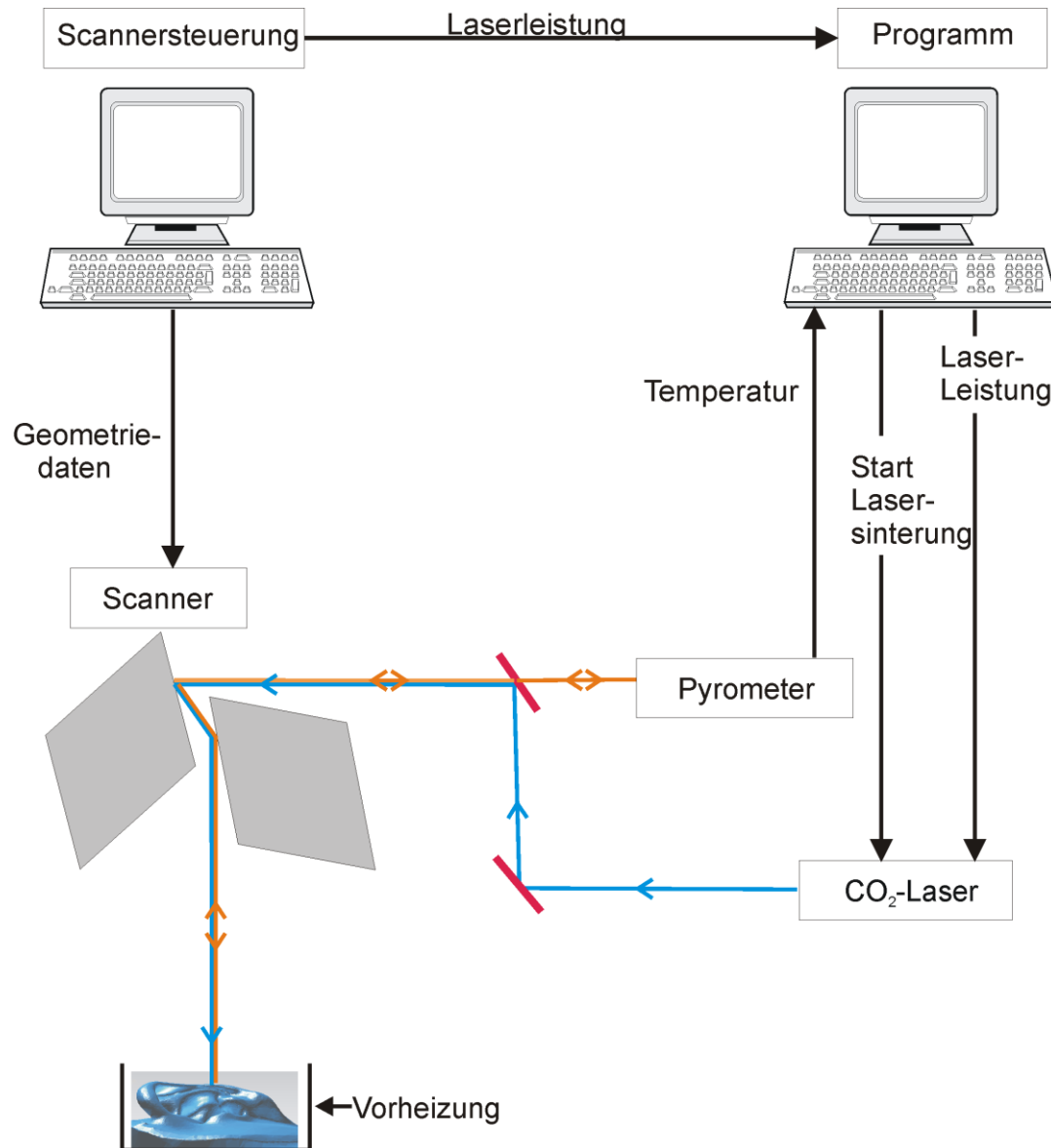


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der Laser Surface Sintering Anlage

Der Anlagenaufbau bietet die Möglichkeit der Probenvorheizung bis zu einer Temperatur von 900°C. Gesteuert wird die Laseranlage über zwei Programme. Der Scanner wird von einem 2D-Programm „Samlight“ der Firma Scaps (München, Deutschland) gesteuert. Dort werden z.B. Geometriedaten, Belichtungsstrategie, Spurabstand und Scangeschwindigkeit eingestellt. Des Weiteren wird über ein LabView-Programm die Laserleistung geregelt. Dazu ist im Laserstrahl ein Pyrometer (KT 19.43 II von Heitronics, Wiesbaden, Deutschland) integriert, welches die Oberflächentemperatur im Laserbrennfleck erfasst. Die gemessene

Isttemperatur wird mit der vorgegebenen Solltemperatur verglichen und gegebenenfalls bei Abweichung durch Anpassung der Laserleistung angeglichen. Die Erfassung erfolgt durch einen PID-Regler. Zu seinen Eigenschaften gehört eine schnelle Reaktionszeit, ein vermindertes Überschwingen und keine überbleibende Regelabweichung. Dennoch muss der Regler mit angepassten Koeffizienten betrieben werden, um entsprechende Ergebnisse zu erzielen. Diese können je nach zu regelndem Prozess sehr verschieden sein. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft einen Vergleich der PID-Regelung zwischen vorgegebener Soll- und tatsächlich erreichter Isttemperatur.

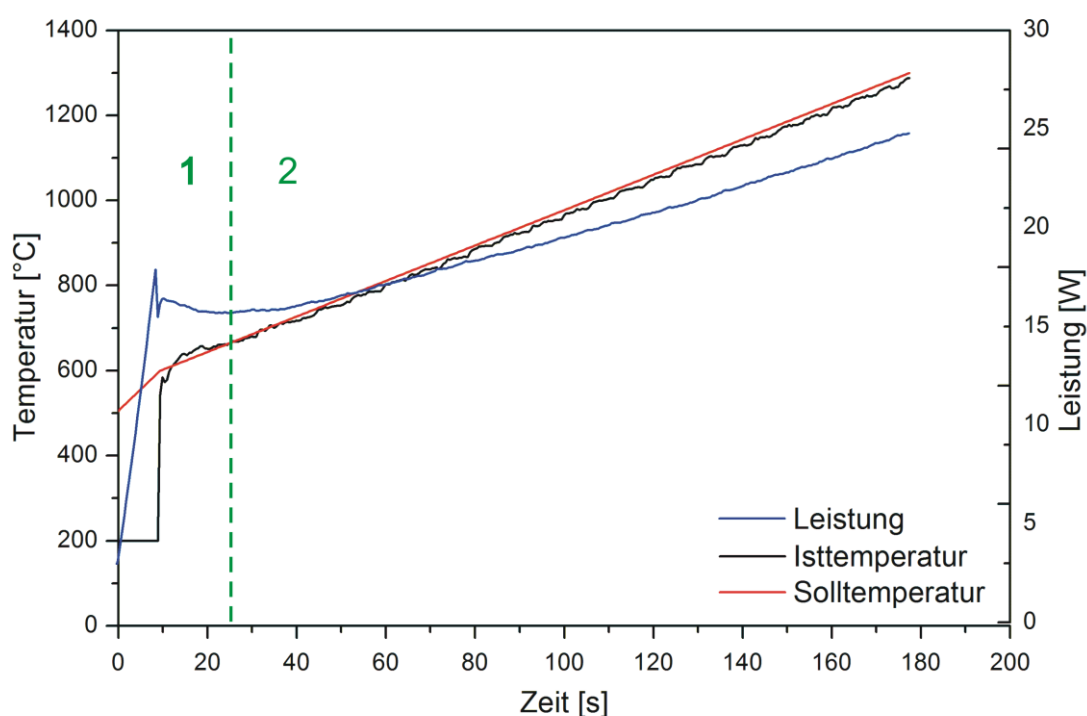


Abbildung 3.5: Probestemperaturverlauf im Laserbrennfleck als Funktion der Zeit

Das Diagramm ist in zwei Bereiche eingeteilt, die durch eine gestrichelte Linie (grün) unterteilt sind. Der erste Bereich bezeichnet den Anfahrbereich. Das Pyrometer arbeitet in einem Temperaturbereich von 500°C – 2500°C. Folglich sendet das Pyrometer dem Regelprogramm kein Signal bei Oberflächentemperaturen < 500°C. Es würde zu Störeinflüssen kommen, die die PID-Regelung nicht bewältigen könnte. Entsprechend wurde das LabView-Programm modifiziert, so dass ein Grundwert von 200°C angenommen wird, solange keine

Temperatur  $> 500^{\circ}\text{C}$  auftritt. Die Regelung steigert die Laserleistung kontinuierlich bis ein Signal vom Pyrometer erfasst wird. Im Diagramm steigt die Solltemperatur mit einer konstanten Heizrate von  $600^{\circ}\text{C}$  auf  $1300^{\circ}\text{C}$  an. Die Leistung steigt anfangs stark an bis zu dem Zeitpunkt, an dem das Pyrometer den ersten Messpunkt registriert. Die Isttemperatur zeigt einen leichten Überschwinger, sinkt jedoch mit Reduzierung der Leistung durch die PID-Regelung. Im zweiten Bereich folgt die Isttemperatur der vorgegebenen Solltemperatur mit minimalen Abweichungen.

### **3.4 Laserparameterstudie zur Bestimmung der optimalen Laserparameter**

Zur Herstellung einer rissfreien Biokeramik ist ein stabiler Laserprozess mit einem gleichmäßigen Energieeintrag nötig. Gleichzeitig müssen zur Aktivierung der Sinterprozesse ausreichende Verweilzeiten berücksichtigt werden. Die Verweilzeit auf dem Werkstück kann durch Variation der Scangeschwindigkeit und/oder des Laserspuraabstandes beeinflusst werden. Der Laserspuraabstand (Hatch) ist in der Regel kleiner als der Laserstrahldurchmesser. Dies wird als Überlapp bezeichnet. Die Kombination eines hohen Überlappungsgrads mit einer hohen Scangeschwindigkeit bedeutet eine linienartige Temperaturbehandlung während des Lasersinterns. Eine sehr langsame Scangeschwindigkeit hat eine hohe Verweilzeit während des Lasersinterns zur Folge. Hierbei wird von einer punktuellen Temperaturbehandlung gesprochen [35].

Die Herstellung einzelner Bauteile ist komplex und benötigt oft materialabhängig unterschiedliche Laserparametereinstellungen. Zur Bestimmung dieser Parameter eignet sich eine Laserparameterstudie, bei der rechteckige Flächen mit einer konstanten Scanvektorlänge belichtet werden.

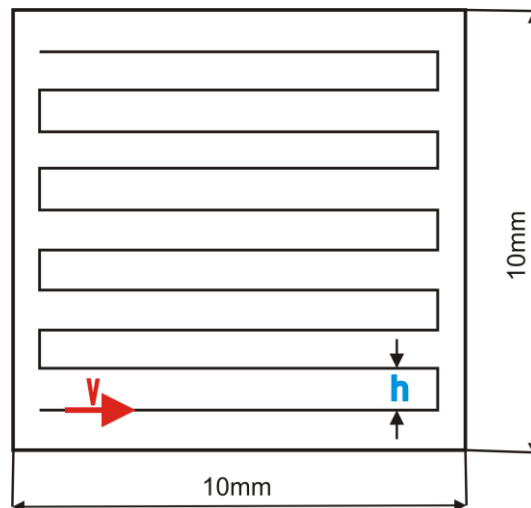


Abbildung 3.6: Geometrie zur Laserparameterstudie

In Abbildung 3.6 ist die verwendete Geometrie während der Laserparameterstudie mit deren Maßen, dem verwendeten Hatch und einigen Variationsmöglichkeiten dargestellt. Als Faktoren werden folgende Einflussgrößen betrachtet und verändert:

- Laserspuraabstand  $h$  [mm],
- Scangeschwindigkeit  $v$  [mm/s],
- Laserleistung  $P$  [W].

Zur sinnvollen Versuchseingrenzung wurden die Laserparameter während der Orientierungsphase sehr stark variiert und die Sinterergebnisse in Bezug auf Rissbildung beurteilt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine detaillierte Laserparameterstudie mittels  $L_{16}(4)^5$  Screening-Plan für vierstufige Faktoren nach Taguchi angewendet [75, 76]. Tabelle 3.3 zeigt die gewählten Stufen der Einflussfaktoren für das Materialsystem 4060.

Tabelle 3.3: Versuchsmatrix der Laserparameterstudie (40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%])

Faktor	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
Laserleistung [W]	40	37,5	45	42,5
Scangeschwindigkeit [mm/s]	1000	500	2000	1500
Spurabstand [mm]	0,015	0,022	0,006	0,009

Bei den verbleibenden drei Materialzusammensetzungen sind die vier Stufen für die Scangeschwindigkeit und den Spurabstand analog zu denen in der oben angegebenen Tabelle 3.3. Die vier Stufen für den Faktor Laserleistung variieren und sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4: Variation der Laserleistung für die Materialsysteme 50HA-50SiO<sub>2</sub>, 60HA-40SiO<sub>2</sub> und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

Material/Leistung	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
5050 Laserleistung [W]	35	32,5	40	37,5
6040 Laserleistung [W]	32,5	30	37,5	35
7030 Laserleistung [W]	30	27,5	35	32,5

Die Auswertung der  $L_{16}(4)^5$  Screening-Pläne erfolgt durch Anwendung der Varianzanalyse (ANOVA) im Hinblick auf die Zielgröße. Als Zielgröße werden möglichst wenige Risse (die während des Sinterns entstehen) definiert. Risse können durch Defekte (Inhomogenitäten) entstehen, die während der Grünkörperherstellung bzw. des Trocknungsprozesses der Grünkörper erzeugt werden. Des Weiteren gibt es die Möglichkeit, Risse durch thermische Spannungen zu induzieren, die während bzw. nach dem Sinterprozess auftreten.

Mit den drei Einflussgrößen Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Spurabstand lässt sich der Energieeintrag  $E$  bezogen auf den verwendeten Laserschtrahldurchmesser folgendermaßen berechnen [77, 78]:

$$E \propto \frac{P}{v \cdot h} = [J/cm^2] \quad (3.1)$$

Im Anschluss an die Taguchi-Auswertung sollen Ergebnisse, die die Zielvorgabe erreichen, in Bezug auf ihre Faktoren variiert werden. Das bedeutet, dass bei rissfreien Proben die drei Einflussfaktoren in unterschiedlichen Kombinationen, unter der Vorgabe des gleichen Energieeintrags, verändert werden. Mit diesem Vorgehen soll festgestellt werden, ob der Energieeintrag der maßgebende Faktor in Bezug auf das Ergebnis ist oder ob die Art und Weise, wie der Energieeintrag zu Stande kommt, das Ergebnis bestimmt.

### 3.5 Analysemethoden

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Reinheit der Ausgangsmaterialien wurde ein Röntgenfluoreszenzspektrometer S4 Pioneer der Firma Bruker (Karlsruhe, Deutschland) eingesetzt. Die verschiedenen Korngrößenverteilungen der Ausgangspulver und der fertigen Schlicker wurden durch den Einsatz eines Lasergranulometers LS230 der Firma Coulter (Miami, USA) bestimmt. Zur Analyse und zur Bestimmung der Porengrößenverteilung der lasergesinterten Proben wurde das Auflichtmikroskop Axiophot der Firma Carl Zeiss (Oberkochen, Deutschland) eingesetzt. Es wurden Anschliffe der Proben hergestellt, indem sie in Araldit (ein Zweikomponenten Klebstoff aus Epoxid und Polyurethan) eingebettet, plangeschliffen und anschließend zur besseren Beurteilung wahlweise geätzt oder mit Gold und gegebenenfalls mit Kohle bedampft wurden. Die Rasterelektronenmikroskopie wurde zum einen mittels CS4 der Firma CamScan (Cambridge, England) und zum anderen mittels Helios NanoLab 600 der Firma FEI (Eindhoven, Niederlande) durchgeführt. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde das Elektronen-diffraktometer des Typs 5402 der Firma Tracor Northern (Wisconsin, USA) eingesetzt. Um eine qualitative und quantitative (Riedveld) Kristallstrukturanalyse an dem Aus-

gangsmaterial, den ofengesinterten und den lasergesinterten Proben durchzuführen, wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Phillips PW1710 (Hamburg, Deutschland) benutzt. Die Diffraktogramme wurden mit einer Schrittgeschwindigkeit von  $2\theta$  in einem Bereich von  $2\theta = 0^\circ$  bis  $60^\circ$  mit einer Kathodenspannung von 35 kV und eine Emissionsspannung von 35 mA aufgenommen. Mittels eines Feststoffpycnometers GeoPyc 1360 der Firma Micromeritics (Mönchengladbach, Deutschland) wurden Gründichten bestimmt, und das Prinzip der hydrostatischen Wägung nach Archimedes wurde zur Ermittlung von Rohdichten lasergesinteter Proben genutzt. Zur Messung der Reindichte wurde ein Heliumpycnometer der Firma Porotec (Hofheim, Deutschland) verwendet. Es wurde ein Quecksilberdruckporosimeter Pascal 240Series der Firma Porotec (Hofheim, Deutschland) genutzt, um die Porengrößenverteilung der Grünkörper zu bestimmen.

Die Masseverluste beim entbindern der Organik sowie endotherme und exotherme Reaktionen wurden mit der STA 409PC und dem QMS 403C bestimmt. Der Einfluss der einzelnen Mischungszusammensetzungen auf die Schwindung wurde mittels eines Dilatometers DIL 402E beurteilt. Dies wurde auch zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten WAK der Materialzusammensetzungen genutzt. Zur Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen und zur Messung der Wärmekapazität der Ausgangsmischungen wurde eine DSC 404 eingesetzt. Eine LFA 427 Laserflash wurde zur Erfassung der Temperaturleitfähigkeit und der darauffolgenden Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Ausgangsmaterialien verwendet. Die eingesetzten Geräte stammen alle von der Firma Netzsch-Gerätebau (Selb, Deutschland).

Zur Überprüfung der Lebensfähigkeit von Zellen auf den entwickelten biokeramischen Materialoberflächen wurden, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Biomechanik der TU Hamburg-Harburg, MTT-ELISA Tests [79] durchgeführt.



## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Herstellung der Grünkörper**

Es ist nicht ohne weitere Informationen über die hergestellten Grünkörper möglich, Rückschlüsse aus den Sinterergebnissen der mit dem Laser bearbeiteten ungesinterten Proben zu ziehen. Aus diesem Grund waren einige Voruntersuchungen nötig, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt und diskutiert werden.

#### **4.1.1 Charakterisierung der Grünkörper**

Von den gießfertigen Schlickern wurden die Korngrößenverteilungen gemessen (siehe Abbildung 4.1), da diese das Formgebungsverfahren, die Sinterkinetik, die Gefügebrauchung und damit die Eigenschaften der Keramik stark beeinflussen. Alle Messergebnisse der Mischungen zeigen eine bimodale Korngrößenverteilung. Ein breites Kornband mit einer bimodalen Verteilung begünstigt die Sinterkinetik, da daraus eine höhere Gründichte resultiert, und wirkt sich somit positiv auf das Sintern aus [80-82].

Im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien (im Diagramm gestrichelt dargestellt) sind die  $d_{50}$ -Werte der Korngrößenverteilungen der Mischungen zu geringeren Korngrößen verschoben. Anscheinend wurde ein Teil des Materials aufgrund der Mahlkugeln während der Schlickerherstellung zerkleinert. Es fällt auf, dass sich der rechte Peak des amorphen  $\text{SiO}_2$  (MKC400) nur geringfügig verändert. Dies lässt sich durch die höhere Härte des amorphen  $\text{SiO}_2$  begründen, die nach der Mohsschen Härteskala [38] folgende Reihenfolge ergibt:  $\text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{HA}$ .

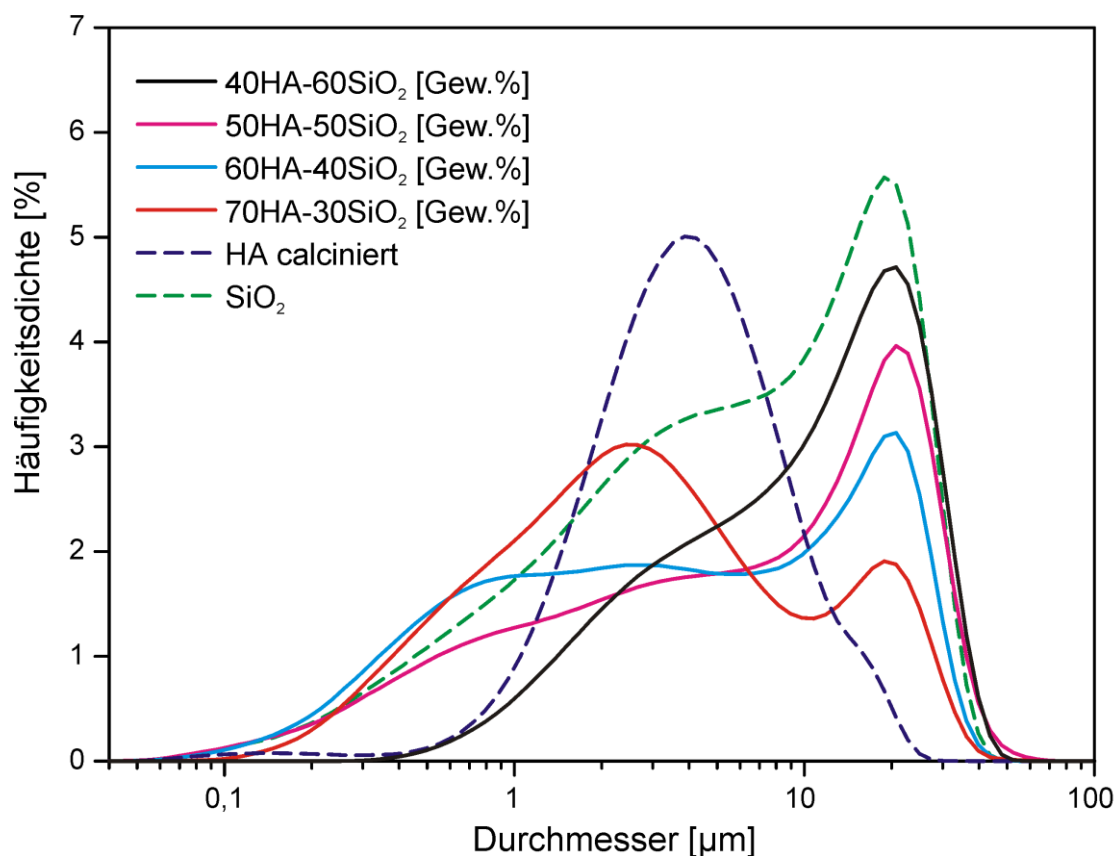


Abbildung 4.1: Korngrößenverteilungen der Schlicker und der Ausgangsmaterialien

Die genauen  $d_{50}$ -Werte und weitere Kenndaten der Grünkörper sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 4.1: Kenndaten der Grünkörper (40HA-60SiO<sub>2</sub>, 50HA-50SiO<sub>2</sub>, 60HA-40SiO<sub>2</sub> und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%])

Eigenschaft	Einheit	4060	5050	6040	7030
d <sub>5</sub> -Wert	μm	0,45±0,01	0,38±0,01	0,41±0,04	0,41±0,05
d <sub>50</sub> -Wert	μm	6,76±0,04	7,42±0,02	3,52±0,05	2,92±0,07
d <sub>95</sub> -Wert	μm	27,39±0,14	30,07±0,06	24,95±0,25	24,95±0,22
Gründichte	g/cm <sup>3</sup>	1,89±0,03	1,93±0,02	1,92±0,06	1,87±0,05
Reindichte	g/cm <sup>3</sup>	2,53±0,013	2,59±0,006	2,68±0,008	2,76±0,003
Porosität	%	26,07	32,32	33,12	35,85
Rauheit	μm	3,46±0,48	3,34±1,05	3,07±0,98	2,85±0,55

Die Grundichten der Mischungen sind untereinander vergleichbar, und die Porosität steigt von 26% mit steigendem HA- und sinkendem amorphem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt auf 36% an. Die Abbildung 4.2 gibt die mit einem Rasterelektronenmikroskop aufgenommenen Pulvermorphologien wieder. Bei den Mischungen mit den höheren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Anteilen können einzelne amorphe  $\text{SiO}_2$ -Körner detektiert werden.

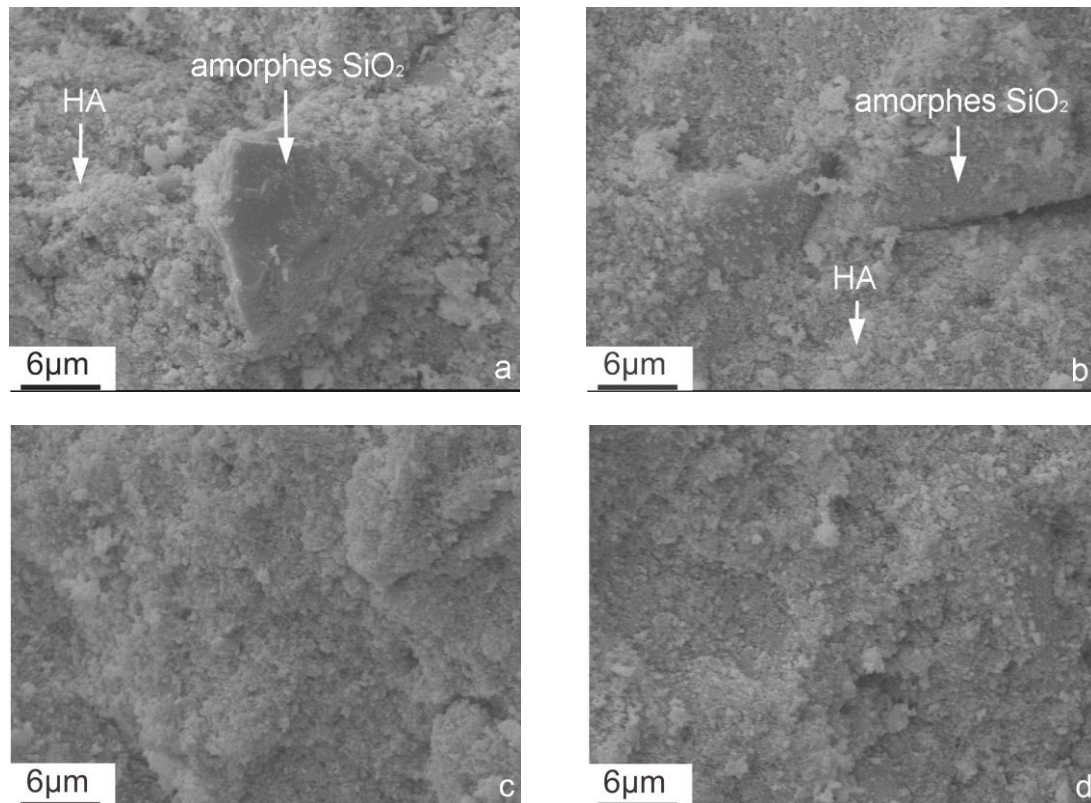


Abbildung 4.2: Grünkörper 40HA-60 $\text{SiO}_2$  (a), 50HA-50 $\text{SiO}_2$  (b), 60HA-40 $\text{SiO}_2$  (c) und 70HA-30 $\text{SiO}_2$  [Gew.-%] (d) (Bruchfläche, mit Gold bedampft, REM)

#### 4.1.2 Bestimmung der Schwindung und der Ausdehnungskoeffizienten

Durch den Einsatz eines Dilatometers, dessen Ergebnisse in Abbildung 4.3 dargestellt sind, lassen sich Rückschlüsse auf die Temperatur beim Sinterbeginn und den Verlauf der Schwindung während des Sinterns ziehen. Dazu wurden Stäbe aus Grünkörpern mit einer Kantenlänge von 4 mm und einer Stablänge von 30 mm präpariert und verwendet.

Je feiner ein Pulver bzw. der  $d_{50}$ -Wert der Mischung ist, desto größer ist die Anzahl der Kontaktstellen zwischen den Pulverteilchen. Dies hat kürzere Diffusionswege und damit eine größere Schwindung zur Folge. Somit zeigt die Mischung mit dem größten HA-Gehalt auch die größte Schwindung, weil diese Mischung am feinsten ist.

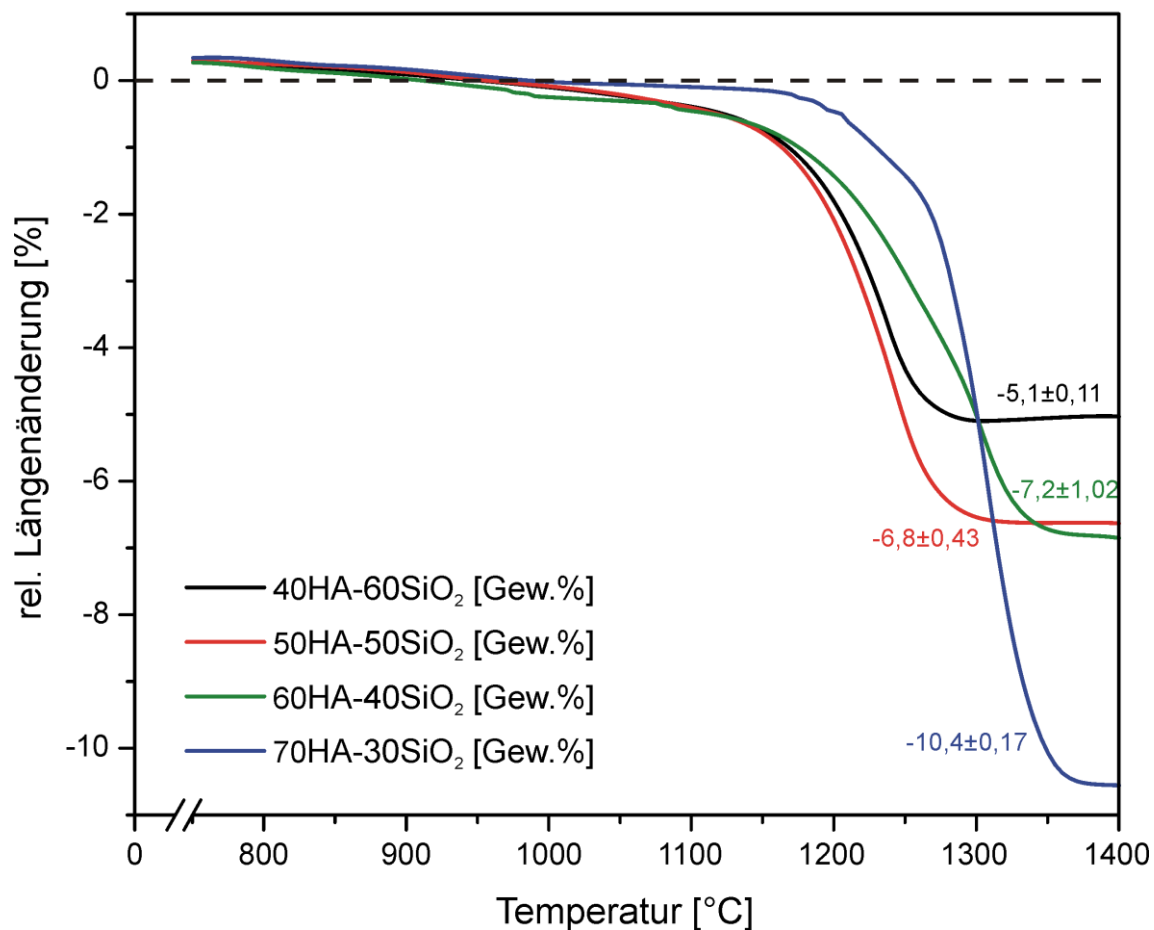


Abbildung 4.3: Darstellung der relativen Längenänderungen von Grünkörpern in Abhängigkeit der Temperatur der eingesetzten Mischungen

Der Ausdehnungskoeffizient von reinem HA beläuft sich nach [33] auf  $14,75 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Dies bereitet dem Sintern mittels Laser extreme Schwierigkeiten. Durch den Laser wird eine hohe Energiedichte innerhalb kürzester Zeit in die Keramik induziert, es entsteht ein Temperaturgradient und das führt zu Spannungen und oft zu Rissen in der Keramik. Der Ausdehnungskoeffizient von amorphem SiO<sub>2</sub> beläuft sich auf  $0,55 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und hat zur Folge, dass ein Lasersintern von amorphem SiO<sub>2</sub> unproblematisch ist [37]. In Abbildung 4.4 sind

die Ausdehnungskurven  $dL/L_0$  [%] der Mischungen in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Der stark ausgeprägte Anstieg der Kurven im Temperaturbereich zwischen  $200^\circ - 280^\circ\text{C}$  lässt sich durch eine Modifikationsänderung des Cristobalits von der  $\alpha$  in die  $\beta$  Form erklären (siehe Abbildung 2.4). Der Cristobalit entsteht während des Sinterns des Grünkörpers im Dilatometer. Da das amorphe  $\text{SiO}_2$  als Mischung mit HA vorliegt, kann das HA als Verunreinigung angesehen werden, es findet beim Sintern des amorphen  $\text{SiO}_2$  eine Oberflächenkristallisation statt. In Abhängigkeit der Sinter Temperatur und Sinterzeit entsteht Cristobalit, welcher sich bei der Ermittlung der Ausdehnungskurven von seiner Tief- in seine Hochmodifikation umwandelt.

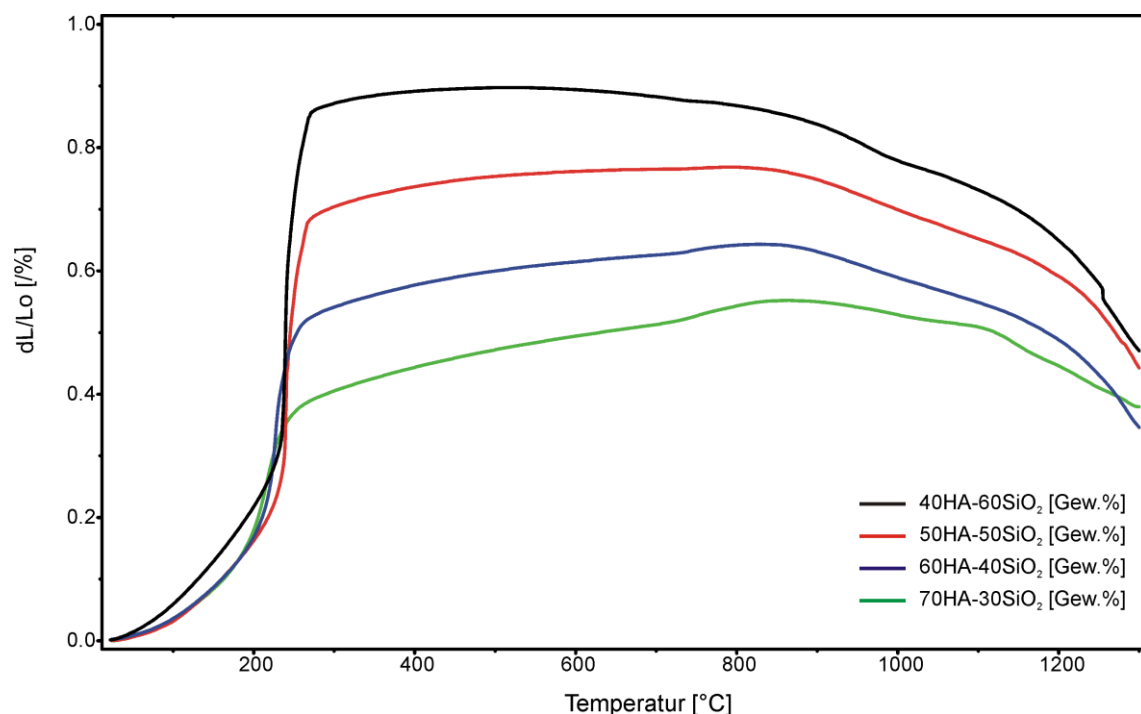


Abbildung 4.4: Bestimmung der Ausdehnungskurven gesinterter Proben der Mischungen mittels Dilatometer

Abbildung 4.5 zeigt einen Ausschnitt der Ausdehnungskurven (durchgezogen dargestellt, linke Ordinate) mit dazugehörigen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (gestrichelt dargestellt, rechte Ordinate). Die differenzierten Werte der Ausdehnungskurven bewegen sich im Mittel um  $5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und sind somit um den Faktor drei geringer als der Koeffizient vom reinen HA. Der Koeffizient nimmt mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ab. Damit kann gefolgert werden, dass die Zugabe von

amorphem  $\text{SiO}_2$  den Ausdehnungskoeffizienten, wie in den Vorüberlegungen angenommen, reduziert. Die Reduzierung der Koeffizienten sollte zu geringeren thermischen Spannungen während des Sinterns der Grünkörper führen und somit das Laser-Sintern erleichtern.

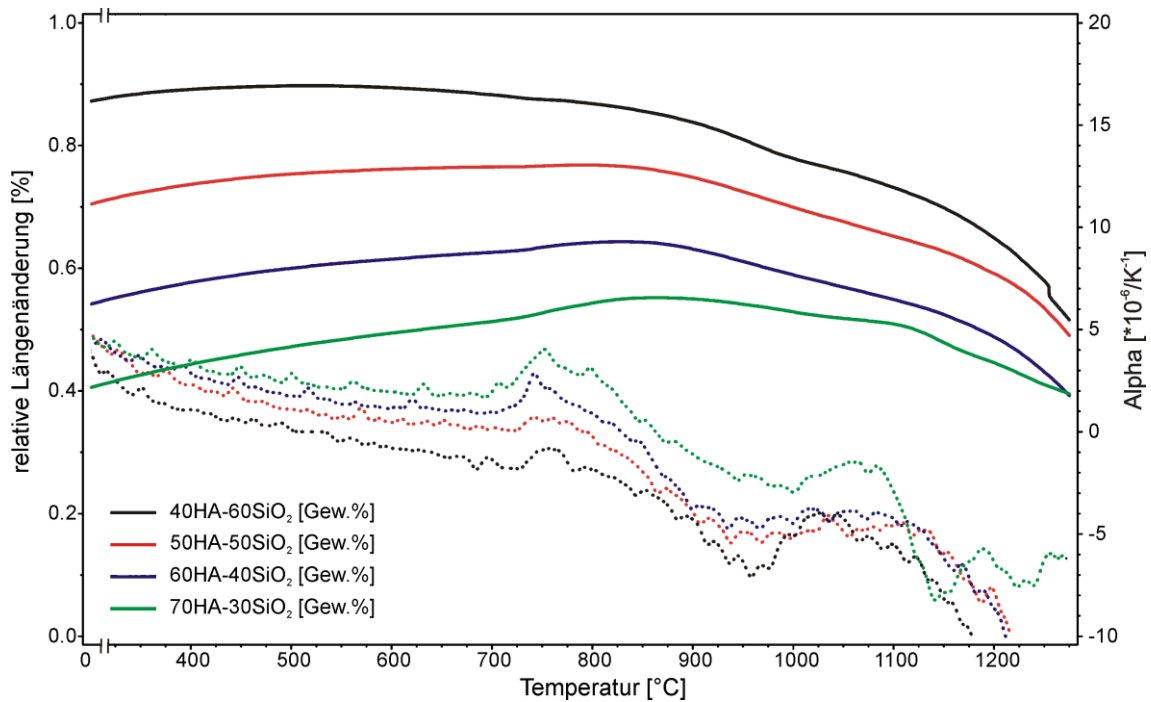


Abbildung 4.5: Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  (rechte Ordinate) der Mischungen aus den relativen Längenänderungen (linke Ordinate) mittels Dilatometer

## 4.2 Festlegung der maximalen Sintertemperatur

Temperatur- und zeitabhängig unterliegt HA Zersetzungsreaktionen und kristallographischen Umwandlungen. Diese sollten im Vorfeld bekannt sein, um unerwünschte Materialveränderungen, die mit Volumenänderungen und thermischen Spannungen einhergehen, zu verhindern. Eine Festlegung der maximalen Sintertemperatur ist für einen erfolgreichen Laser Sinter Prozess von enormer Bedeutung. Diese kann je nach Materialzusammensetzung verschieden sein und sollte für jede Materialzusammensetzung bestimmt werden. Die Ergebnisse werden hier abgebildet und diskutiert.

### 4.2.1 Einfluss des $\text{Si}^{4+}$ -Einbaus in das HA-Gitter auf die Phasenumwandlungstemperaturen

Um den Einfluss von  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen auf die Phasenumwandlungstemperaturen zu ermitteln, wurden zunächst im Vorfeld die Ausgangsmaterialien mittels dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) untersucht. Abbildung 4.6 zeigt das DSC-Signal in Abhängigkeit der Temperatur für das calcinierte HA, das als Ausgangsmaterial eingesetzt wurde. Das Material wurde bis 1480°C mit 10 K/min aufgeheizt und im Anschluss mit der gleichen Heizrate abgekühlt. Das gleiche Material wurde ein zweites Mal dieser Prozedur unterzogen. Dies dient der Überprüfung rekonstruktiver Rückumwandlungen, die kinetisch gehemmt sind [83].

Der Anstieg des DSC-Signals bei Temperaturen oberhalb 900°C könnte auf einen physikalischen Effekt, die spezifische Wärmekapazität (cp-Wert), beruhen. Mit steigender Temperatur verändert sich diese, und eine Kompensation lässt sich nur durch ein Referenzmaterial mit gleichem cp-Wert, aber ohne endo- und exotherme Reaktionen, durchführen.

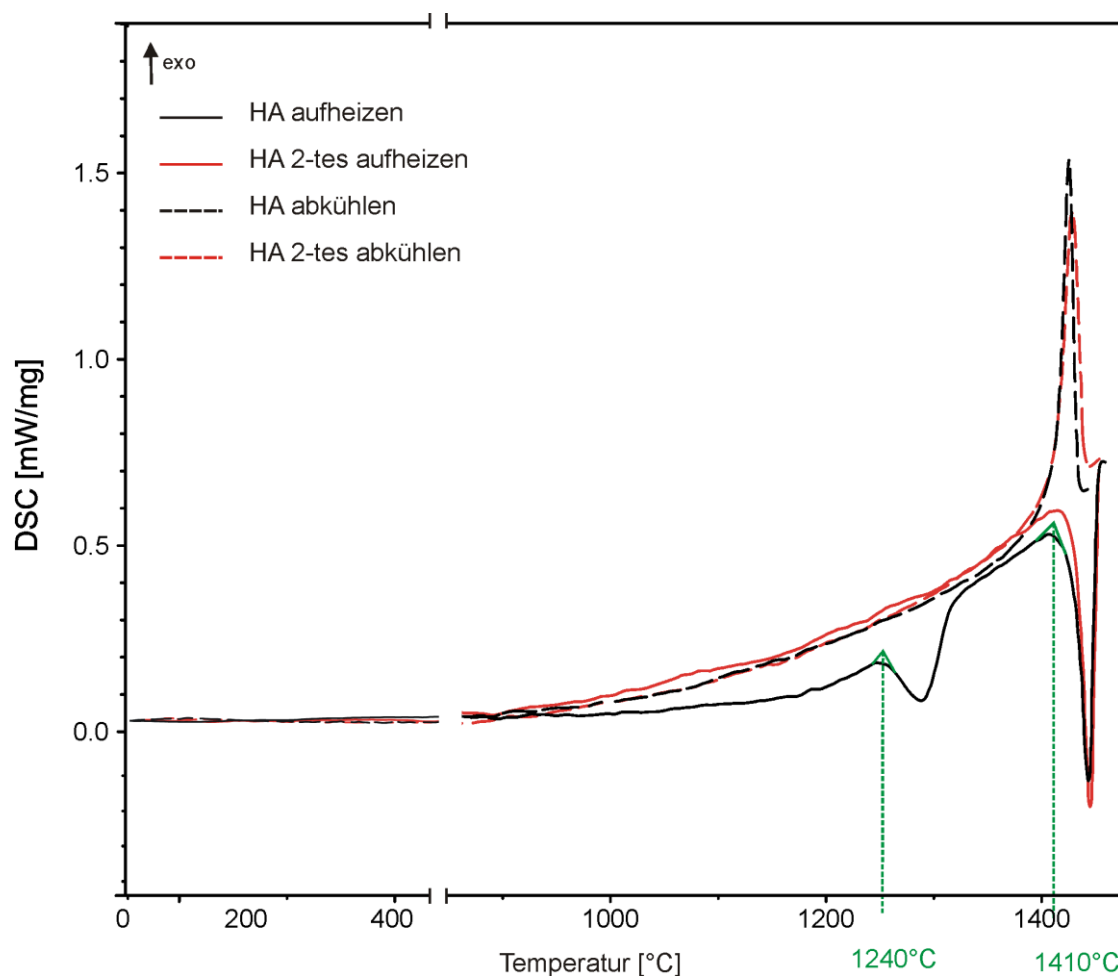


Abbildung 4.6: DSC-Kurven vom Ausgangsmaterial inklusive Wiederholungsmessung um zusätzlich zeitverzögerte Rückumwandlungen zu erfassen (aufheizen und abkühlen)

Das erste Aufheizen zeigt bei 1240°C einen endothermen Peak, der auf die  $\beta$ - $\alpha$ -TCP Umwandlung schließen lässt, die in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und je nach Literatur zwischen 1100 – 1250°C stattfindet. Dieser endotherme Peak ist bei einem erneuten Aufheizen nicht mehr vorhanden. Das deutet auf eine metastabile  $\alpha$ -Hochtemperaturmodifikation hin. Zeitverzögerte Rückumwandlungen im Niedrigtemperaturbereich würden einen erneuten Peak in der Aufheizkurve bedeuten, dies wurde jedoch nicht detektiert. Es gibt in den Aufheizkurven einen weiteren endothermen Peak, der bei 1410°C beginnt und sein Maximum bei 1430°C erreicht. Die entsprechenden Abkühlkurven zeigen einen entsprechenden exothermen Peak. Dieses deutet auf die Bildung der reversiblen Ultrahochtemperaturmodifikation  $\alpha'$ -TCP hin und stimmt mit den Lite-



raturwerten überein [27]. Die Aufheiz- und Abkühlkurve des verwendeten amorphen  $\text{SiO}_2$  zeigt keine Umwandlungserscheinungen und wurde aus diesem Grund nicht dargestellt.

In den Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 sind von den vier verwendeten Mischungen die Aufheiz- und Abkühlkurven im Temperaturbereich von  $900^\circ\text{C}$  bis  $1350^\circ\text{C}$  dargestellt.

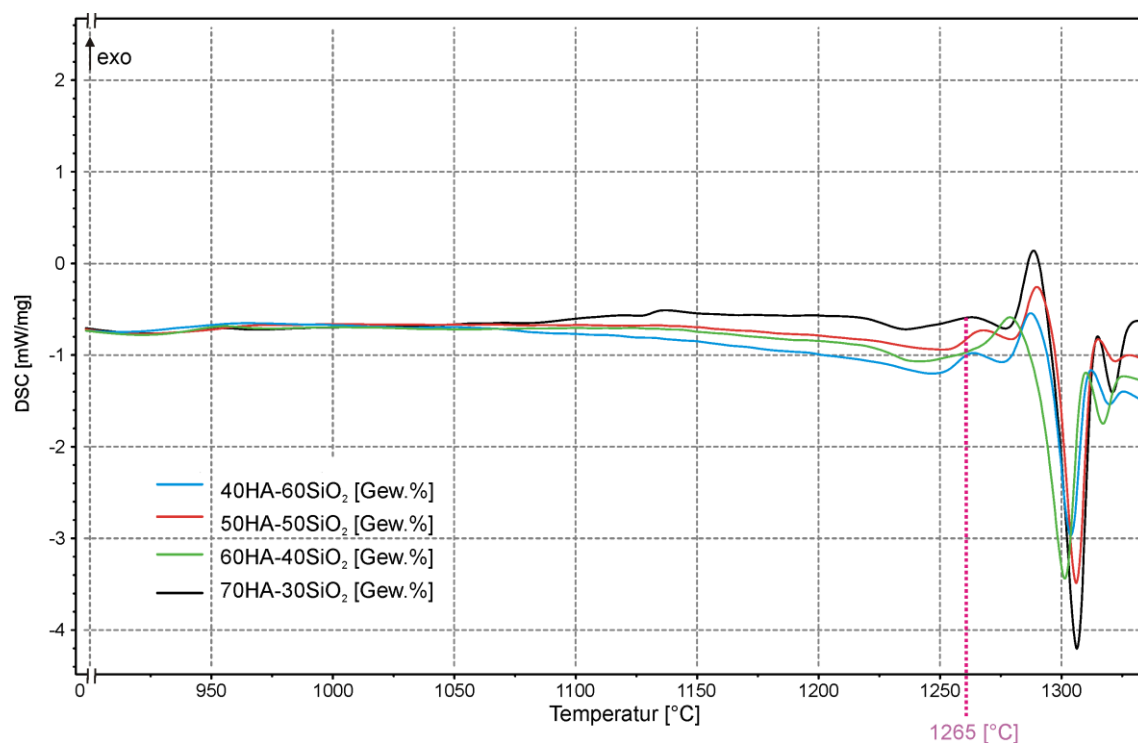


Abbildung 4.7: DSC-Kurve der verwendeten Mischungen im Temperaturbereich von  $900-1350^\circ\text{C}$  beim Aufheizen

Alle Aufheizkurven der Mischungen zeigen ab Temperaturen über  $1265^\circ\text{C}$  abwechselnd exotherme und endotherme Peaks, die je nach Mischung unterschiedlich deutlich sind. Da beim HA nur ein endothermer und beim amorphem  $\text{SiO}_2$  gar kein Peak detektiert wurde, sind diese Umwandlungserscheinungen eine Folge der Kombination dieser beiden Materialien, die zu neuen Phasen führen. Alle Mischungen haben bei Temperaturen zwischen  $1300 - 1325^\circ\text{C}$  einen stark ausgeprägten endothermen Peak, dessen Ausprägung mit steigendem HA-Gehalt zunimmt.

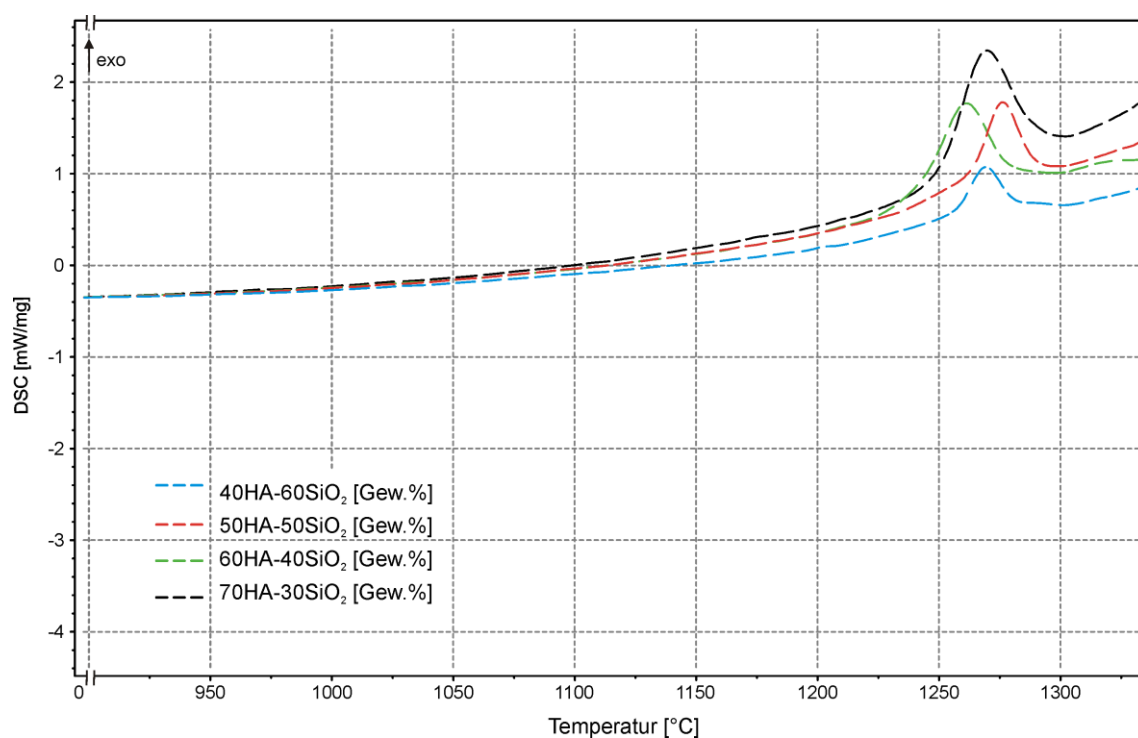


Abbildung 4.8: DSC-Kurve der verwendeten Mischungen im Temperaturbereich von 900-1350°C beim Abkühlen

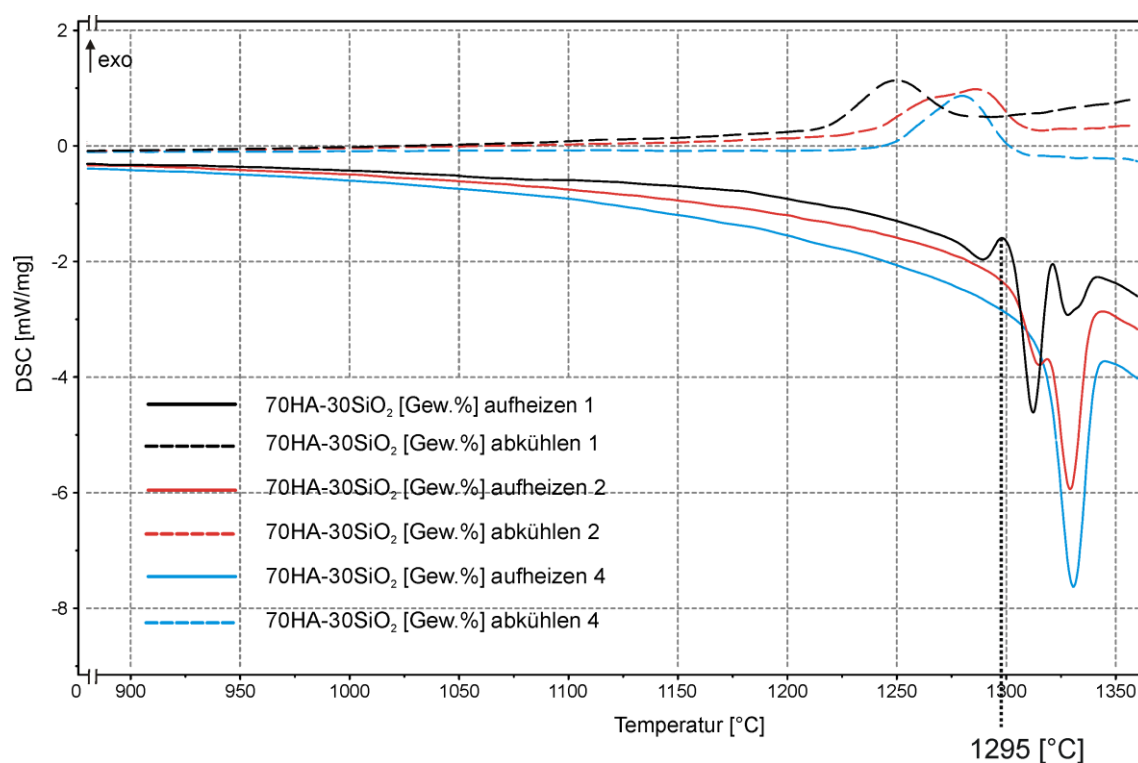


Abbildung 4.9: Wiederholte DSC-Messungen am Beispiel 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] zur Bestimmung der reversiblen Phasenumwandlung

Die dazugehörigen Abkühlkurven weisen bei Temperaturen zwischen 1250 – 1275°C einen exothermen Peak auf, der auf eine reversible Phasenumwandlung schließen lässt. Durch ein mehrmaliges Aufheizen und Abkühlen am Beispiel der Mischung 7030 (Abbildung 4.9) konnte nachgewiesen werden, dass dieser reversible exotherme Peak in der Abkühlkurve durch den deutlich sichtbaren endothermen Peak in der Aufheizkurve verursacht wird. Alle anderen Peaks, die beim ersten Aufheizen detektiert wurden, existieren beim Wiederholungsvorgang nicht mehr, d.h. eine rekonstruktive Rückumwandlung kann ausgeschlossen werden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wird die maximale Sintertemperatur, die während des Sinterns mittels Laser nicht überschritten werden darf bei 1265°C festgelegt. Bei dieser Temperatur zeigen sich für die vier Mischungen die ersten unerwünschten Phasenumwandlungen.

#### **4.2.2 Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels Riedveld**

Das ternäre CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phasendiagramm nach Margot-Marette [84] mit den Ausgangszusammensetzungen der vier Mischungen vor dem Sintern zeigt Abbildung 4.10. Zusätzlich sind in dem Diagramm Literaturangaben von Trömel et al., Phillips et al. und Wojciechowska et al. [26, 85-87] berücksichtigt. Durch diese Ergänzungen ist das Diagramm geeignet, Hypothesen in Bezug auf die Phasenentwicklung während und nach der Laserbehandlung aufzustellen (siehe Kapitel 4.4.2). Demnach ist zu erwarten, dass sich in Abhängigkeit der Sintertemperatur Cristobalit, Wollastonite (CS = CaSiO<sub>3</sub>), TCP-Phasen und gegebenenfalls Mischphasen (im Diagramm gelb unterlegt) bilden. Eine exakte Abschätzung kann nicht getroffen werden, da aus der Literatur zu den angewandten Ausgangsmischungen keine entsprechenden Phasendiagramme existieren.

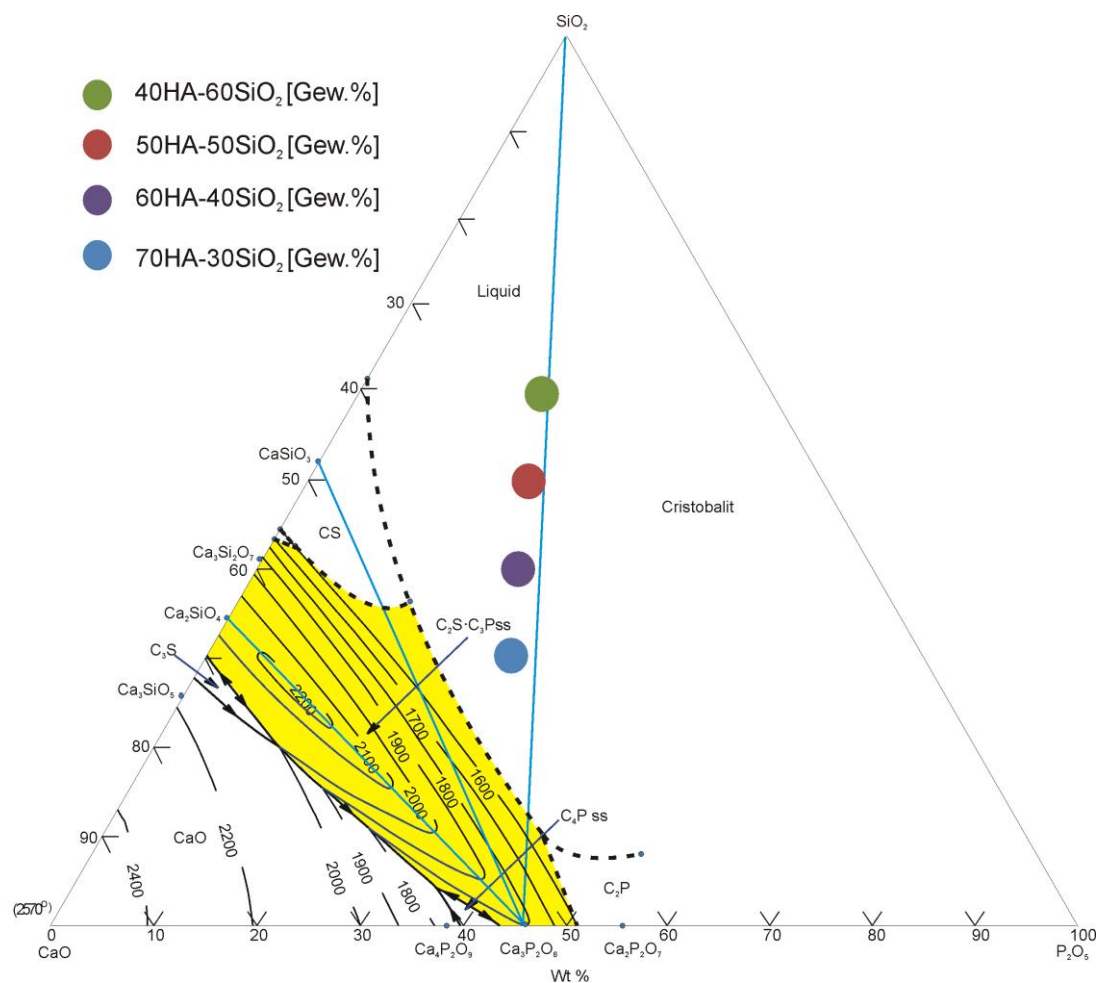


Abbildung 4.10: Das ternäre  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Phasendiagramm nach Margot-Marette [26, 84, 86-88] (CS = Wollastonite,  $\text{C}_4\text{P}$  = Tetracalciumphosphat,  $\text{C}_2\text{P}_{ss}$  = Dicalciumphosphat,  $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}_{ss}$  = Mischkristallgebiet (gelb unterlegt))

Es wurde die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur nach der Riedveld Methode erfasst. Nach Bestimmung der Umwandlungstemperaturen (vergl. Abbildung 4.7) wurden die Mischungen nochmals mit einer konstanten Heizrate von 10 K/min bis zu den jeweiligen Temperaturen (Abbildung 4.7) geheizt, diese Temperatur kurz gehalten und abgekühlt. Anschließend fand die Phasenbestimmung statt. Ein Nachteil ist, dass mit dieser Vorgehensweise keine reversiblen Vorgänge erfasst werden können. Dazu müssten die Phasenzusammensetzungen in-situ bei entsprechender Umwandlungstemperatur ermittelt werden. Dies erfordert ein Röntgendiffraktometer mit dazugehöriger Hochtemperaturkammer. Im Rahmen dieser Arbeit waren diese Untersuchungen nicht unbedingt erforderlich und es wurde darauf verzichtet.

Ein Röntgendiffraktogramm mit der Phasenzusammensetzung einer Ausgangsmischung von 70 Gew.-% HA und 30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  das bis  $1265^\circ\text{C}$  gesintert wurde zeigt Abbildung 4.11. Aus Übersichtsgründen ist das Diagramm in einem Winkelbereich von  $10^\circ - 35^\circ$  aufgetragen. Die Schrittweite betrug  $0,002^\circ$ . Die detektierte Phasenzusammensetzung besteht aus Zinkoxid, amorphem  $\text{SiO}_2$ , Cristobalit, Wollastonite,  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP und Si- $\alpha$ -TCP. Das Diffraktogramm zeigt Zinkoxid. Die Probe wurde mit einer definierten Menge Zinkoxid versetzt wurde, um einen Soll-Ist-Vergleich zu erhalten und damit den amorphen Anteil bestimmen zu können. Die detektierte Phasenzusammensetzung stimmt damit im Wesentlichen mit dem im Vorfeld erwarteten Phasen überein.

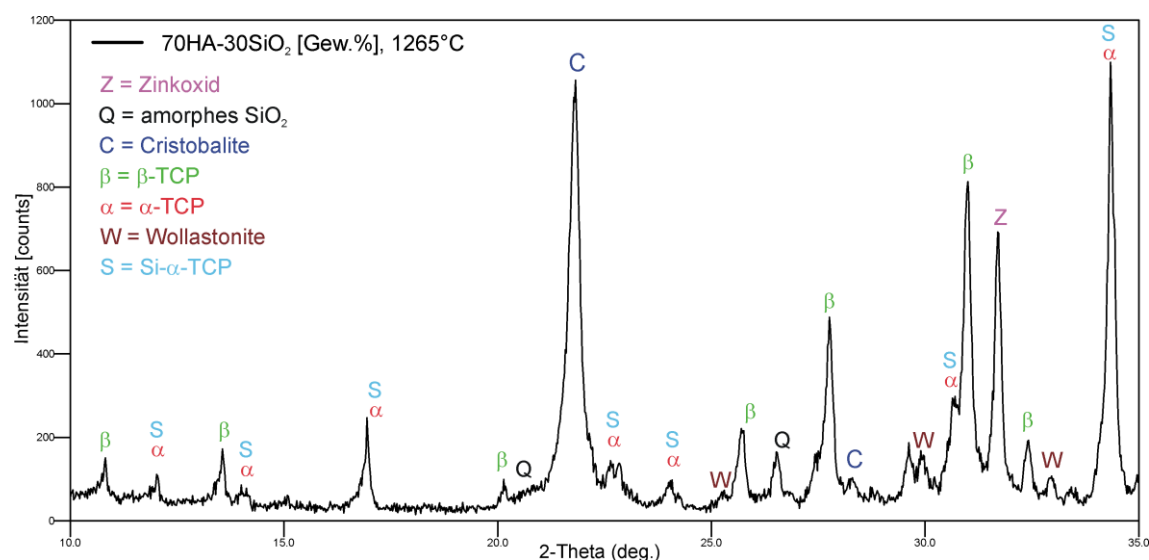


Abbildung 4.11: Röntgendiffraktogramm der Mischung 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] gesintert bei  $1265^\circ\text{C}$

In der Literatur wird beschrieben, dass der Einbau von  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen das Knochenwachstum anregt und dadurch die Bioaktivität erhöht wird [4]. Reid et al. [45] hat 2006 die Vorgehensweise zur röntgenografischen Erfassung eines Si- $\alpha$ -TCP beschrieben. Die Diffraktogramme zeigen für  $\alpha$ -TCP und Si- $\alpha$ -TCP eine starke Ähnlichkeit nach Reid und es ist nicht ohne Weiteres möglich, die einzelnen Peaks der einen oder der anderen Komponente zuzuordnen, da sich die Peaks des Si- $\alpha$ -TCP nur leicht verschieben gegenüber dem  $\alpha$ -TCP. Eine Gegenüberstellung zwischen den beiden ist in Abbildung 4.12 gegeben. Aufgrund

der Überlagerung der beiden Diffraktogramme kann keine konkrete Aussage über das Vorhandensein von  $\alpha$ -TCP bzw. Si- $\alpha$ -TCP getroffen werden.

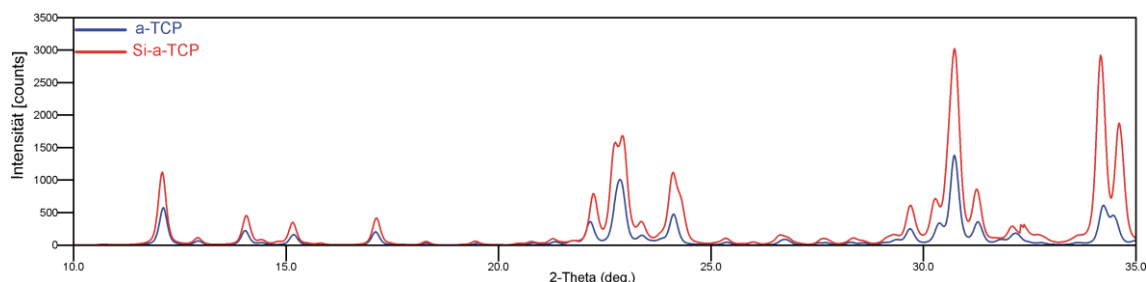


Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramme des  $\alpha$ -TCP und des Si- $\alpha$ -TCP

Zusätzlich konnte  $\alpha$ -TCP bzw. Si- $\alpha$ -TCP bei Temperaturen nachgewiesen werden, die unterhalb der reversiblen Umwandlungstemperatur liegen und damit in dem Temperaturbereich, der während des Lasersinterns nicht überschritten werden darf.

#### 4.2.3 Thermogravimetrische und massenspektroskopische Untersuchungen

Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen (durchgezogen dargestellt) und massenspektroskopischen (gestrichelt dargestellt) Untersuchungen der Ausgangsmaterialien und ausgewählter Mischungen. Die TG-Kurve des eingesetzten amorphen  $\text{SiO}_2$  verläuft über den gesamten Temperaturbereich von 100 – 1400°C annähernd waagrecht und hat fast keinen Masseverlust. Die TG-Kurve des calcinierten HA zeigt bis 900°C nur einen marginalen Masseverlust. Ab 900°C nimmt dieser zu und kommt bis zur Endtemperatur nicht zum Stillstand. Die TG-Kurven der Mischungen zeigen einen Masseverlustbeginn bei 900°C, der bei einer Temperatur von 1100°C endet. Die Ausprägung des Masseverlustes steigt mit steigendem HA-Gehalt der Mischung an und bewegt sich zwischen 1 – 1,8 Gew.-%. Die Ergebnisse der Massenspektroskopie zeigen für alle Untersuchungen nur einen Wasserverlust. Es wurden keine weiteren Elemente detektiert.

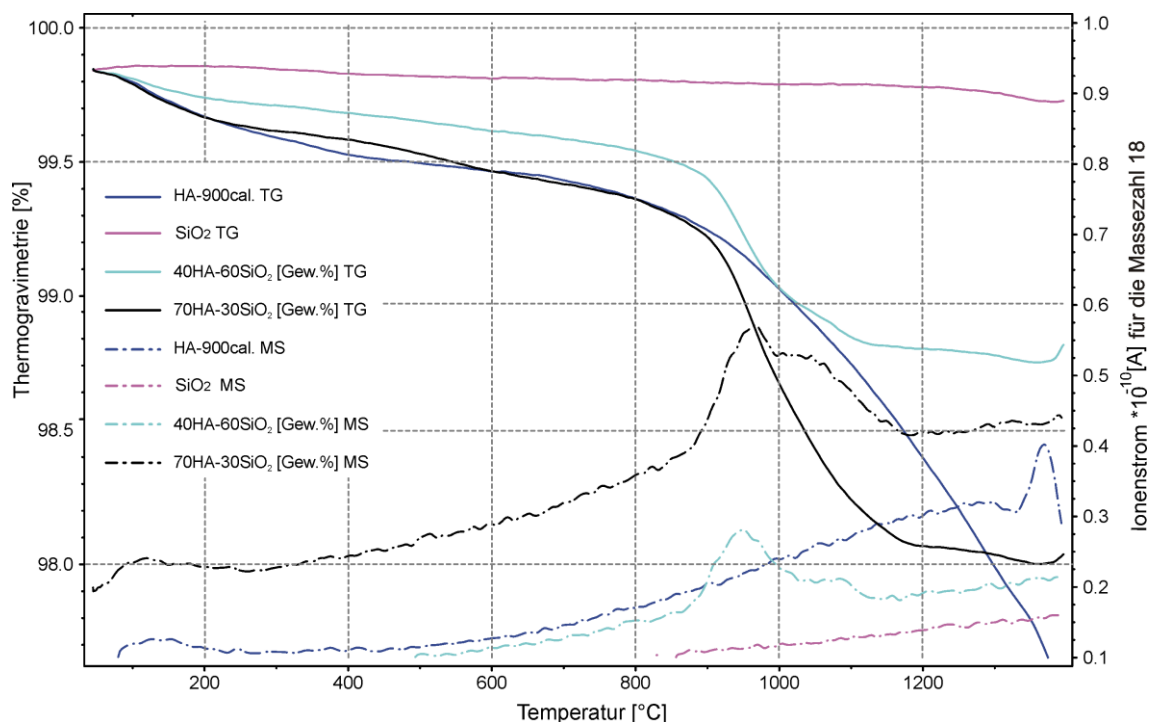


Abbildung 4.13: DTA- und MS-Kurven der Ausgangsmaterialien und der verwendeten Mischungen im Temperaturbereich von 100 - 1400°C

Dieser Wasserverlust lässt sich durch die thermische Zersetzung des HA in Oxyapatite und TCP, beginnend bei Temperaturen  $> 850^{\circ}\text{C}$  bzw. bei Temperaturen  $> 900^{\circ}\text{C}$  (TCP), erklären (vergl. 2.1.3). Die Umwandlungsrate der thermischen Zersetzung und der Dehydroxylierung ist vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck abhängig. Dies bedeutet für das Sintern, dass durch Steuerung der Umgebungsumgebung der Partialdruck von  $\text{H}_2\text{O}$  verändert wird und dieser die Phasenumwandlungen des HA beeinflusst. Eine Erhöhung der Luftfeuchte innerhalb der Sinterumgebung unterdrückt beispielsweise die Bildung sekundärer Phasen durch Verhinderung der Abspaltung von OH-Gruppen [24, 25].

Für das  $\text{SiO}_2$  ist eine vernachlässigbare Wasserverlustmenge ermittelt worden. Beim calcinierten HA steigt der Wasserverlust an und hat einen ausgeprägten Peak zwischen  $1360 - 1400^{\circ}\text{C}$ . Alle Mischungen haben einen ansteigenden Wasserverlust mit einem ausgeprägten Peak zwischen  $900 - 1100^{\circ}\text{C}$ , dessen Ausprägung bei steigendem HA-Gehalt zunimmt. Vermutlich hat das calcinierte HA während der Lagerung eine geringe Menge Wasser aus der Luft aufgenommen.

### 4.3 Bestimmung der optimalen Laserparameter mittels Laserparameterstudie

Zur Bestimmung der optimalen Laserparameter könnten Einzelversuche durchgeführt werden. Da diese aber sehr zeit- und kostenintensiv sind, wurde eine Versuchsplanung nach Taguchi angewandt. Ergebnisse dieser Versuchsplanung werden im Folgenden vorgestellt und näher erläutert.

#### 4.3.1 Festlegung des Laserstrahldurchmessers

Erste Sinterversuche aller Mischungen mit dem 100 W CO<sub>2</sub>-Laser haben schon bei geringen Leistungen zu Rissen in den Proben geführt. Eine weitere Reduzierung der Leistung führt jedoch zu einem instabilen Laserprozess, da die Mindestleistung unterschritten wird. Um eine stabile Prozessführung zu gewährleisten, braucht die Laseranlage herstellerbedingt eine Mindestleistung von 10% der Maximalleistung. Aus diesem Grund wurde in Erwägung gezogen, mit einem defokussierten Laserstrahl zu arbeiten. Somit könnte der Energieeintrag auf eine größere Laserstrahlfläche bezogen werden und dies würde zur Nutzung von höheren Laserleistungen führen. Zunächst wurde mit den technischen Daten des eingesetzten Rofin Lasers und der eingesetzten Linse ( $f = 360$  mm,  $\lambda = 10,6$   $\mu$ m,  $M^2 = 1$  und  $r_{Linse} = 4$  mm) der Laserstrahlradius  $w_0$  im Fokus wie folgt berechnet [56]:

$$w_0 = \frac{f \cdot \lambda \cdot M^2}{r_{Linse} \cdot \pi} = 300 \mu\text{m} \quad (4.1)$$

Die Laserstrahlung des eingesetzten Lasers arbeitet im Modus TEM<sub>00</sub>. Diese Intensitätsverteilung lässt sich durch eine Gaußverteilung beschreiben. Danach



kann die Strahlausbreitung im defokussierten Bereich für einen gewählten Abstand zur Probenoberfläche  $z = 386 \text{ mm}$  folgendermaßen berechnet werden:

$$w_0(Z) = w_0 \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda \cdot z}{\pi \cdot w_0^2} \right)^2} = 418 \mu\text{m} \quad (4.2)$$

Der Einfluss einer Strahlaufweitung auf die Lasereindringtiefe wurde bestimmt und mit dem fokussierten Laserstrahl verglichen [89]. Dazu wurde zum einen die Laserleistung konstant gehalten und die Scangeschwindigkeit variiert, zum anderen die Scangeschwindigkeit konstant gesetzt und die Laserleistung verändert. Es wurde jeweils eine Spur abgerastert. Damit hat eine eventuelle Überlappung, die durch einen geringen Spurabstand entsteht keinen Einfluss auf die Eindringtiefe [89]. Von den gescannten Proben wurden Bruchflächen angefertigt und diese im Rasterelektronenmikroskop vermessen. Die Ergebnisse der Eindringtiefen sind den Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 zu entnehmen.

Alle Ergebnisse mit einer fokussierten Laserstrahlbelichtung führen zu höheren Lasereindringtiefen. Bei geringen Scangeschwindigkeiten driften die Ergebnisse der Laserstrahleindringtiefe im Vergleich „fokussiert/defokussiert“ sehr weit auseinander. Unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite nähern sich diese bei Steigerung der Scangeschwindigkeit jedoch an. Mit dem Rasterelektronenmikroskop sind bei einer Leistung von  $42,5 \text{ W}$  und einer Scangeschwindigkeit von  $2000 \text{ mm/s}$  keine Laserspurtiefen mehr messbar. Wird nur eine Laserspur anstelle einer Fläche gescannt, so lässt sich der Energieeintrag nach Gleichung 3.1 modifizieren, indem der Spurabstand  $h$  durch den Laserstrahldurchmesser ersetzt wird:

$$E \propto \frac{P}{v \cdot d_{\text{Laser}}} = [J/cm^2] \quad (4.3)$$

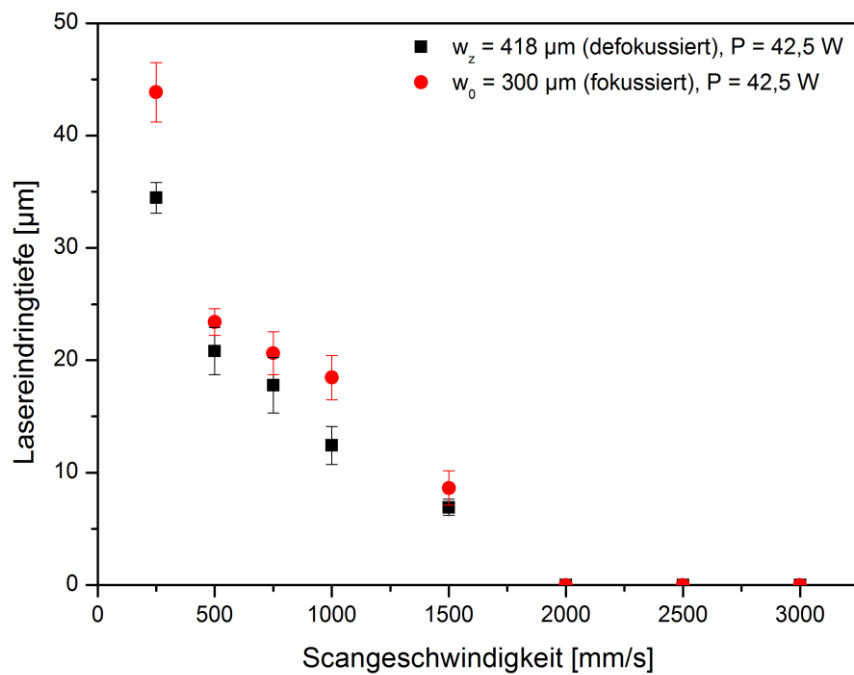


Abbildung 4.14: Laserspurtiefe in Abhängigkeit der Scangeschwindigkeit bei konstanter Laserleistung von 42,5 W am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

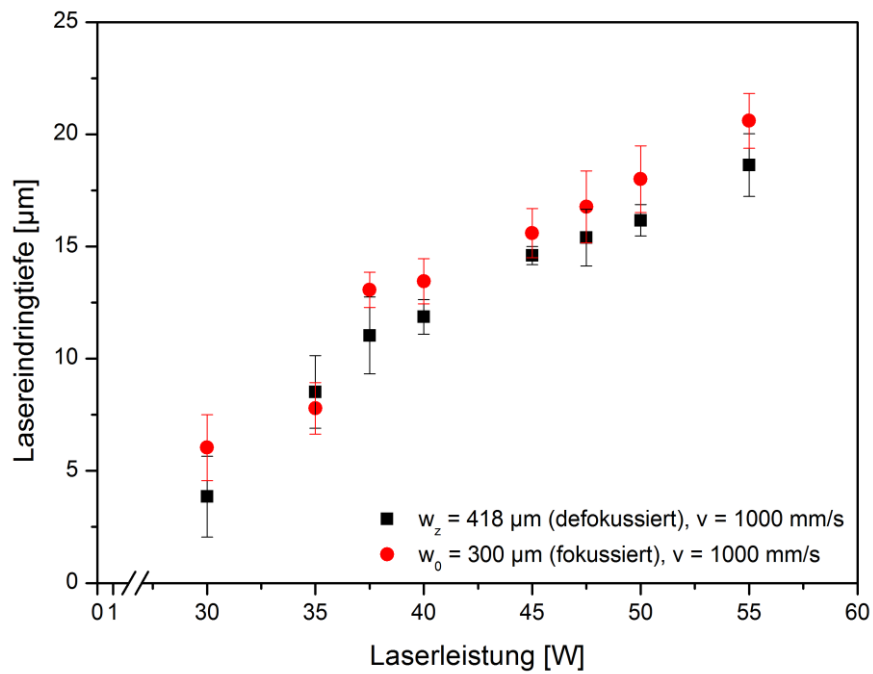


Abbildung 4.15: Laserspurtiefe in Abhängigkeit der Laserleistung bei konstanter Scangeschwindigkeit von 1000  $\text{mm/s}$  am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

Die berechneten Energieeinträge für die verwendeten Laserparameter sind mit  $E_{focussiert} = 3,54 \text{ J/cm}^2$  und  $E_{defocussiert} = 2,54 \text{ J/cm}^2$  zu gering, um Veränderungen im Material hervorzurufen und damit nicht bestimmbar.

Nach Auswertung der Messergebnisse wurde für die weiteren Versuche ein defokussierter Laserstrahl mit einem Laserstrahlradius  $w_z = 418 \text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt. Die geringere Laserstrahleindringtiefe ist vernachlässigbar; durch die Aufweitung des Laserstrahls ist jedoch eine stabile Prozessführung möglich. Der Einsatz eines defokussierten Laserstrahls hat eine Belichtung einer größeren Fläche zur Folge, mit der geringere thermische Spannungen erzielt werden.

#### **4.3.2 Typische Riss- und Defektausbildung während des Lasersinterns**

Während des Sinterns mittels LSS bildet sich oft ein typisches Rissprofil aus. Dies dokumentiert Abbildung 4.16 mit einer REM-Aufnahme, die einige Defekte und einen Riss zeigt, der in Y-Richtung verläuft.

Bei einer vorgegebenen Geometrie, die mittels Laser gesintert werden soll, ist die Auswahl der Scanstrategie von besonderer Bedeutung. Wenn beispielsweise die Fläche eines Rechtecks mit der gleichen Scanstrategie und den gleichen Laserparametern einmal über die „kurze“ Strecke und einmal über die „lange“ Strecke abgerastert werden, treten vermehrt Risse innerhalb der Probe auf, die über die „lange“ Strecke abgerastert wurden. Diese vermehrte Rissbildung ist eine Folge der Wärmedehnung, die vom Ausdehnungskoeffizient des Materials und der Scanlänge abhängig ist. Wenn eine Spur mit dem Laser gesintert wird baut sich aufgrund der Schwindung während des Sinterns eine Zugspannung in der Probe auf. Auf der „langen“ Strecke existiert eine höhere Zugspannung und daraus folgend ergeben sich mehr Risse. Um den Einfluss der Geometrie so gering wie möglich zu halten, wurde in der Laserparameterstudie ein Quadrat abgerastert. Dies scheint jedoch nicht ausreichend. Bei der gewählten Strategie bildet sich ein Temperaturprofil und daraus folgend ein Spannungsprofil. Die Probe erfährt am Rand eine höhere lokale Temperatur während sich der Laser-

strahl um den Spurabstand verschiebt (in Abbildung 4.16 oben und unten). Gleichzeitig kühlt sich die Probenmitte ab. Es kommt zu Spannungen und es entstehen Risse orthogonal zur Scanrichtung. Wie stark sich dieses Temperaturprofil bei einer vergleichsweise hohen Scangeschwindigkeit ausbildet und welchen Einfluss es auf das Sinterergebnis tatsächlich hat, ist nur mittels aufwendiger Simulation annähernd zu bestimmen.

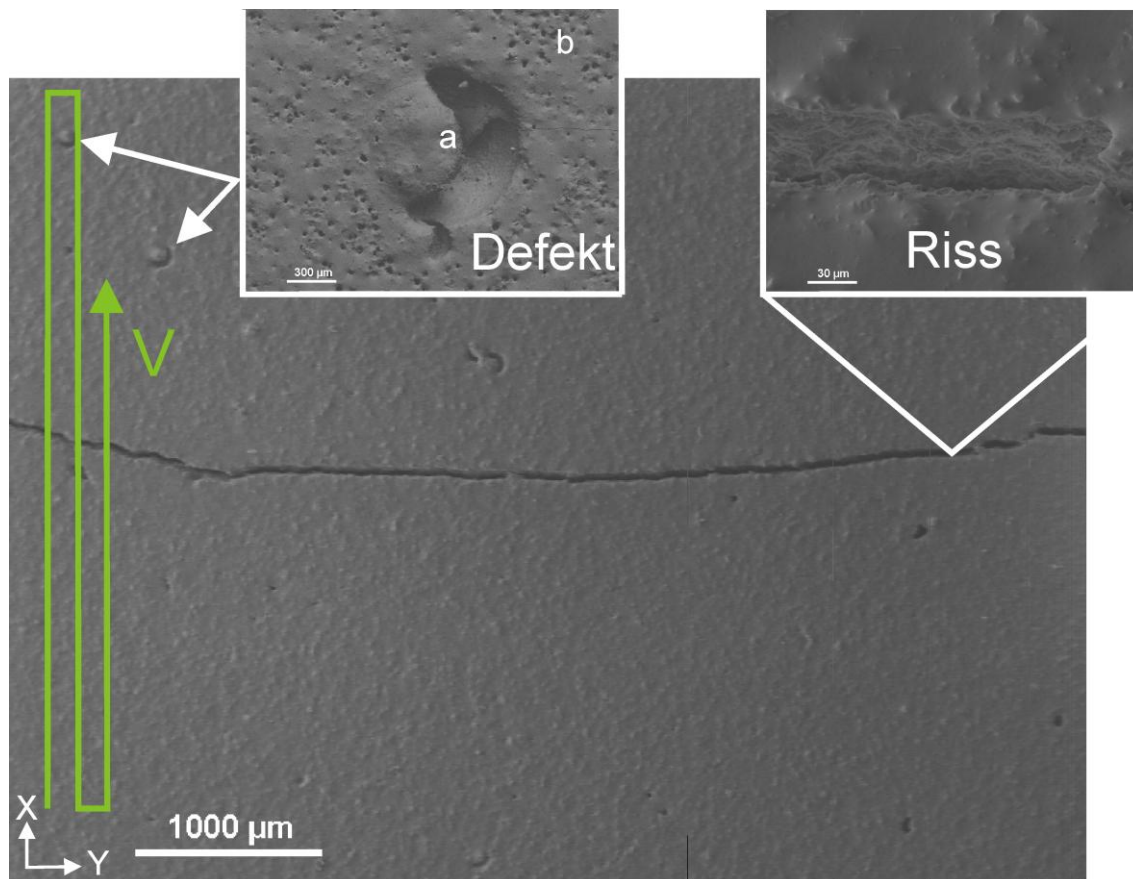


Abbildung 4.16: Typischer Riss und einige Defekte, die während des Lasersinterns entstehen am Beispiel 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (Oberfläche, mit Gold bedampft, REM)

Die Defekte können zum einen auf eine Inhomogenität innerhalb des Grünkörpers zurück geführt werden, zum anderen scheinen einige benachbarte amorphe SiO<sub>2</sub>-Körner sich in der Schmelze zu vereinigen. Beim anschließenden Abkühlen dieser Schmelze reißt der Verbund mit der restlichen Matrix ab. Ein Vergleich mittels EDX-Aufnahmen zeigt eine deutliche Si-Anreicherung in den Regionen mit Defekten (Abbildung 4.17).

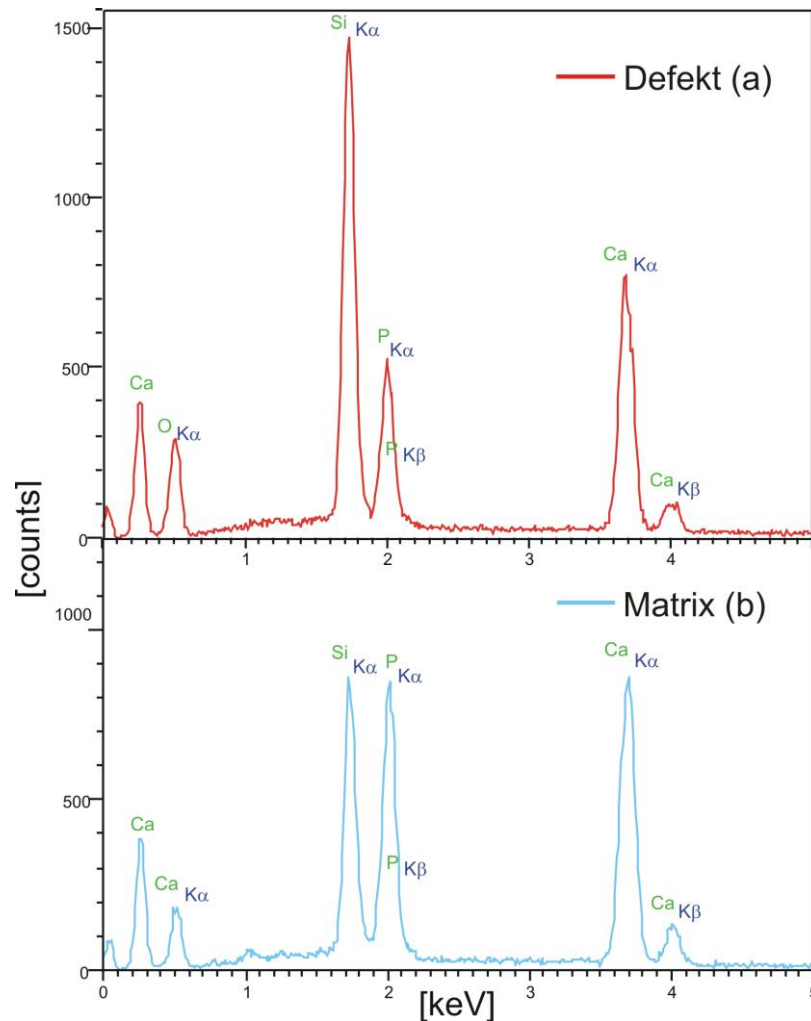


Abbildung 4.17: EDX-Aufnahme in der Matrix und in dem Defekt am Beispiel 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

### 4.3.3 Taguchi-Versuche zur Festlegung der optimalen Laserparameter

In Tabelle 4.2 bis Tabelle 4.5 sind, in Abhängigkeit der Faktoren und dem Mischungsverhältnis, für die einzelnen Versuchsreihen die Anzahl der Risse aufgelistet. Zusätzlich enthalten die Tabellen die Energiedichte, berechnet aus der verwendeten Laserleistung, der Scangeschwindigkeit und dem Spurb Abstand nach Gleichung 3.1. Mit Hilfe einer Varianzanalyse (ANOVA) und einem Bestätigungsexperiment folgt in 4.3.4 die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse für jede Materialkombination.

Tabelle 4.2: Anzahl der Risse nach Taguchi-Versuchen in Abhängigkeit der Faktorkombination für 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

4060	P [W]	v [mm/s]	h [mm]	<i>E [J/cm<sup>2</sup>]</i>	$\bar{x}$ Risse
1	40,0	1000	0,015	<i>266,67</i>	0,0
2	40,0	500	0,022	<i>363,64</i>	0,0
3	40,0	2000	0,006	<i>333,33</i>	0,0
4	40,0	1500	0,009	<i>296,30</i>	0,0
5	37,5	1000	0,022	<i>170,45</i>	1,0
6	37,5	500	0,015	<i>500,00</i>	10,0
7	37,5	2000	0,009	<i>208,33</i>	0,5
8	37,5	1500	0,006	<i>416,67</i>	0,5
9	45,0	1000	0,006	<i>750,00</i>	90,0
10	45,0	500	0,009	<i>1000,00</i>	150,0
11	45,0	2000	0,015	<i>150,00</i>	0,5
12	45,0	1500	0,022	<i>136,36</i>	1,5
13	42,5	1000	0,009	<i>472,22</i>	70,0
14	42,5	500	0,006	<i>1416,67</i>	170,0
15	42,5	2000	0,022	<i>96,59</i>	2,0
16	42,5	1500	0,015	<i>188,89</i>	0,5
<b>Gesamtmittelwert:</b>					<b>31,0</b>

Tabelle 4.3: Anzahl der Risse nach Taguchi-Versuchen in Abhängigkeit der Faktorkombination für 50HA-50SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

5050	P [W]	v [mm/s]	h [mm]	<i>E [J/cm<sup>2</sup>]</i>	$\bar{x}$ Risse
1	35,0	1000	0,015	<i>233,33</i>	1,0
2	35,0	500	0,022	<i>318,18</i>	5,5
3	35,0	2000	0,006	<i>291,67</i>	1,5
4	35,0	1500	0,009	<i>259,26</i>	0,5
5	32,5	1000	0,022	<i>147,73</i>	2,5
6	32,5	500	0,015	<i>433,33</i>	10,0
7	32,5	2000	0,009	<i>180,56</i>	2,5
8	32,5	1500	0,006	<i>361,11</i>	1,0
9	40,0	1000	0,006	<i>666,67</i>	80,0
10	40,0	500	0,009	<i>888,89</i>	150,0
11	40,0	2000	0,015	<i>133,33</i>	2,5
12	40,0	1500	0,022	<i>121,21</i>	3,0
13	37,5	1000	0,009	<i>416,67</i>	110,0
14	37,5	500	0,006	<i>1250,00</i>	200,0
15	37,5	2000	0,022	<i>85,23</i>	4,5
16	37,5	1500	0,015	<i>166,67</i>	2,5
<b>Gesamtmittelwert:</b>					<b>36,1</b>

Tabelle 4.4: Anzahl der Risse nach Taguchi-Versuchen in Abhängigkeit der Faktorkombination für 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

6040	P [W]	v [mm/s]	h [mm]	$E [J/cm^2]$	$\bar{x}$ Risse
1	32,5	1000	0,015	216,67	1,0
2	32,5	500	0,022	295,45	0,0
3	32,5	2000	0,006	270,83	0,5
4	32,5	1500	0,009	240,74	0,5
5	30,0	1000	0,022	136,36	2,5
6	30,0	500	0,015	400,00	30,0
7	30,0	2000	0,009	166,67	1,5
8	30,0	1500	0,006	333,33	0,5
9	37,5	1000	0,006	625,00	100,0
10	37,5	500	0,009	833,33	120,0
11	37,5	2000	0,015	125,00	1,0
12	37,5	1500	0,022	113,64	1,5
13	35,0	1000	0,009	388,89	80,0
14	35,0	500	0,006	1166,67	160,0
15	35,0	2000	0,022	79,55	3,5
16	35,0	1500	0,015	155,56	1,5
Gesamtmittelwert:					31,5

Tabelle 4.5: Anzahl der Risse nach Taguchi-Versuchen in Abhängigkeit der Faktorkombination für 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

7030	P [W]	v [mm/s]	h [mm]	$E [J/cm^2]$	$\bar{x}$ Risse
1	30,0	1000	0,015	200,00	2,0
2	30,0	500	0,022	272,73	11,5
3	30,0	2000	0,006	250,00	1,5
4	30,0	1500	0,009	222,22	2,0
5	27,5	1000	0,022	125,00	2,5
6	27,5	500	0,015	366,67	16,5
7	27,5	2000	0,009	152,78	6,5
8	27,5	1500	0,006	305,56	2,0
9	35,0	1000	0,006	583,33	80,0
10	35,0	500	0,009	777,78	100,0
11	35,0	2000	0,015	116,67	2,0
12	35,0	1500	0,022	106,06	3,0
13	32,5	1000	0,009	361,11	80,0
14	32,5	500	0,006	1083,33	50,0
15	32,5	2000	0,022	73,86	5,0
16	32,5	1500	0,015	144,44	1,5
Gesamtmittelwert:					22,9

#### 4.3.4 Festlegung der optimalen Laserparameter mittels ANOVA

Aufgrund der Symmetrie des  $L_{16}(4^5)$  Screening-Plans kann die Varianz für jeden Faktor direkt aus den Mittelwerten der Versuchsergebnisse für die einzelnen Stufen dieser Faktorspalte berechnet werden. Der Randmittelwert des Faktors Scangeschwindigkeit der Stufe 1 (1000 mm/s) für die Mischung 4060 lässt sich nach Gleichung 2.18 wie folgt berechnen:

$$\bar{x} = \frac{1}{4} \cdot (0 + 1 + 90 + 70) = 40,25$$

Analog dazu werden alle Randmittelwerte berechnet. Aus den Randmittelwerten aller Stufen des Faktors Scangeschwindigkeit der Mischung 4060 lässt sich unter Zuhilfenahme des Gesamtmittelwertes nach Gleichung 2.19 die Varianz folgendermaßen berechnen:

$$s_a^2 = \frac{1}{4 - 1} \cdot \sum_1^4 (40,25 - 31,03)^2 + (82,5 - 31,03)^2 + (0,75 - 31,03)^2 + (0,63 - 31,03)^2 = 1525,17$$

Zur späteren Bestimmung des F-Wertes wird die berechnete Varianz anschließend mit vier multipliziert. Diese Vorgehensweise lässt sich auf alle Faktoren der entsprechenden Mischungen anwenden. Die berechneten Randmittelwerte für alle Faktoren, Stufen und den Störgrößen sind der Tabelle 4.6 zu entnehmen. Faktorstufenkombinationen, die nach Berechnung mittels ANOVA als optimal für den Lasersinterprozess gelten, sind für die einzelnen Materialzusammensetzungen rot hervorgehoben. Bei den drei „echten“ Faktoren (Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Spurabstand) unterscheiden sich die Mittelwerte für alle Materialmischungen deutlich voneinander. Die Mittelwerte der Faktoren D und E variieren vergleichsweise wenig. Die Zufallsstreuung ergibt sich aus den Mittelwerten der Varianzen für den Faktor D und E.



Tabelle 4.6: Randmittelwerte für alle Faktorstufen und daraus berechnete Varianzen

<b>40HA-60SiO<sub>2</sub></b>	<b>Stufe 1</b>	<b>Stufe 2</b>	<b>Stufe 3</b>	<b>Stufe 4</b>	<b>4- Varianz</b>
Laserleistung	<b>0,00</b>	3,00	60,50	60,63	4657,18
Scangeschwindigkeit	40,25	82,50	0,75	<b>0,63</b>	6100,68
Spurabstand	2,75	<b>1,13</b>	65,13	55,13	4582,81
Faktor D	43,00	17,75	37,88	25,50	529,43
Faktor E	38,13	22,75	20,38	42,88	496,97
<b>50HA-50SiO<sub>2</sub></b>	<b>Stufe 1</b>	<b>Stufe 2</b>	<b>Stufe 3</b>	<b>Stufe 4</b>	<b>4- Varianz</b>
Laserleistung	<b>2,13</b>	4,00	58,88	79,25	6087,10
Scangeschwindigkeit	48,38	91,38	2,75	<b>1,75</b>	7330,85
Spurabstand	4,00	<b>3,88</b>	70,63	65,75	5519,94
Faktor D	51,63	29,75	39,13	23,75	590,69
Faktor E	39,13	22,63	31,13	51,38	598,40
<b>60HA-40SiO<sub>2</sub></b>	<b>Stufe 1</b>	<b>Stufe 2</b>	<b>Stufe 3</b>	<b>Stufe 4</b>	<b>4- Varianz</b>
Laserleistung	<b>0,50</b>	8,63	55,63	61,25	3935,13
Scangeschwindigkeit	45,88	77,50	1,63	<b>1,00</b>	5527,21
Spurabstand	8,38	<b>1,88</b>	65,25	50,50	3883,29
Faktor D	41,00	20,38	31,13	33,50	290,88
Faktor E	31,25	25,75	28,00	41,00	180,83
<b>70HA-30SiO<sub>2</sub></b>	<b>Stufe 1</b>	<b>Stufe 2</b>	<b>Stufe 3</b>	<b>Stufe 4</b>	<b>4- Varianz</b>
Laserleistung	<b>4,25</b>	6,88	46,25	34,13	1701,13
Scangeschwindigkeit	41,13	44,50	3,75	<b>2,13</b>	2129,38
Spurabstand	5,50	<b>5,50</b>	33,38	47,13	1736,13
Faktor D	15,38	23,88	26,38	25,88	104,67
Faktor E	27,25	24,88	25,25	14,13	140,46

Diese beträgt beispielsweise für die Mischung 4060  $s_{DE}^2 = 513,2$ . Aus dem Verhältnis der Varianzen lassen sich beobachtete F-Werte berechnen. Der beobachtete F-Wert des Faktors Scangeschwindigkeit der Mischung 4060 beträgt  $F_{v4060} = 11,89$ . Die Beurteilung ob die „echten“ Faktoren signifikant sind, erfolgt durch Vergleich zwischen kritischem F-Wert ( $F_{krit}(3/6; 99,9 \%) = 23,7$ ,  $F_{krit}(3/6; 99 \%) = 9,78$ ,  $F_{krit}(3/6; 95 \%) = 4,76$ ) und beobachtetem F-Wert ( $F_{v4060} = 11,89$ ). Die kritischen F-Werte sind den Tabellen 12.2, 12.3 und 12.4 aus [64] entnommen. Ist der beobachtete F-Wert größer als der kritische F-Wert, so ist dieser Faktor signifikant. Es ist üblich die 95 %-, 99 %- und 99,9 %-Vertrauensbereiche zu berechnen und das Ergebnis wie folgt zu beurteilen:

- kein Hinweis auf Unterschied, wenn Versuchsumfang groß genug
- \* indifferent, möglichst mehr Daten sammeln
- \*\* signifikanter Unterschied
- \*\*\* hochsignifikanter Unterschied

Tabelle 4.7 gibt die beobachteten F-Werte der Mischungen und deren Beurteilung in Abhängigkeit der Faktoren wieder.

Tabelle 4.7: Beobachtete F-Werte der vier Mischungen (40HA-60SiO<sub>2</sub>, 50HA-50SiO<sub>2</sub>, 60HA-40SiO<sub>2</sub> und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%])

	4060	5050	6040	7030
Laserleistung	9,07*	10,24**	16,68**	13,88**
Scangeschwindigkeit	11,89**	12,33**	23,43**	17,37**
Spurabstand	8,93*	9,28*	16,46**	14,17**

Ein Vergleich der berechneten Randmittelwerte der vier Stufen und der drei Faktoren in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

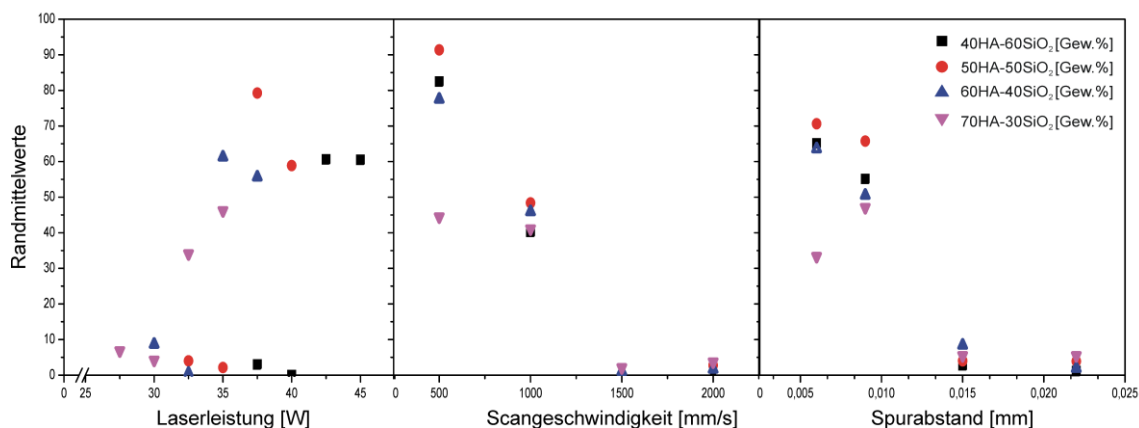


Abbildung 4.18: Randmittelwerte der Laserleistung, der Scangeschwindigkeit und des Spurabstand für die vier Mischungen

Als Zielgröße wurde die Anzahl der Risse in Abhängigkeit der Faktorkombination definiert. Diese sollte möglichst gering sein, idealerweise null betragen. Für die Bewertung der Randmittelwerte bedeutet dies, dass Stufen mit einem niedrigen Betrag bezogen auf den Randmittelwert als „optimal“ für den

Sinterprozess eingestuft werden. Bei Betrachtung des Diagramms zeigt sich, dass die Auswahl der vier Stufen für die drei Faktoren als ausgewogen bezeichnet werden kann. Werden beispielsweise die Randmittelwerte für den Faktor Laserleistung betrachtet, so wird deutlich, dass sowohl Stufen mit höheren als auch niedrigeren Laserleistungen mit einem höheren Randmittelwert in der unmittelbaren Umgebung der optimalen Laserleistung existieren. Dies bedeutet, dass die gewählten Stufen um die „optimale“ Laserleistung bzw. die optimalen Laserparameter schwanken und somit eine Begrenzung nach oben oder unten ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren lassen sich aus Abbildung 4.18 allgemeine Tendenzen zur Bestimmung der Laserparameter für die verwendeten Materialzusammensetzungen und den verwendeten LSS-Prozess ableiten:

- ein größerer Spurabstand ist zu bevorzugen,
- eine höhere Scangeschwindigkeit ist zu bevorzugen,
- bei steigendem HA-Anteil sind kleinere Laserleistungen zu wählen.

#### 4.3.5 Bestätigungsexperiment der optimalen Laserparameter

Nach Auswertung der Taguchi-Versuchspläne ergeben sich für jede Materialkombination Laserparameter, die ein optimales Sinterergebnis erzeugen sollen. Diese Parameter sind der Tabelle 4.8 zu entnehmen.

*Tabelle 4.8: Ergebnisse der optimalen Laserparameter (40HA-60SiO<sub>2</sub>, 50HA-50SiO<sub>2</sub>, 60HA-40SiO<sub>2</sub> und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%])*

<b>Bezeichnung</b>	<b>P [W]</b>	<b>v [mm/s]</b>	<b>h [mm]</b>	<b><i>E [J/cm<sup>2</sup>]</i></b>
4060	40,0	1500	0,022	<i>121,21</i>
5050	35,0	1500	0,022	<i>106,06</i>
6040	32,5	1500	0,022	<i>98,48</i>
7030	30,0	1500	0,022	<i>90,91</i>

Die errechneten bzw. nach Auswertung mittels ANOVA empfohlenen Faktorstufenkombinationen waren in dieser Zusammensetzung in keinem L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) Scree-

ning-Plan vorhanden. Aus diesem Grund muss zunächst überprüft werden, ob durch die errechneten Laserparameterkombinationen auch tatsächlich eine Verbesserung eintritt. Dazu muss für jede Materialkombination in Bezug auf die Zielgröße „Risse“ ein Bestätigungsexperiment durchgeführt werden, um die optimalen Laserparameter zu verifizieren. In diesem Fall hat es zur Folge, dass die Materialkombinationen unter gleichen Bedingungen mit den optimalen Laserparametern gesintert werden und die Ergebnisse dieses Sinterns zu rissfreien Proben führen sollten. Sollten sich die empfohlenen Faktorstufenkombinationen nicht bestätigen, so wird aufbauend auf den Ergebnissen des abgeschlossenen Versuchs ein neuer Zyklus durchlaufen mit beispielsweise anderen Stufen für die Faktoren, anderen Faktoren, verändertem Versuchsumfang oder auch weiteren Zielgrößen.

In dieser Arbeit führten die Bestätigungsexperimente zu rissfreien Proben. Die aufgestellten Versuchspläne nach Taguchi haben sich als geeignet zur Bestimmung optimaler Laserparameter gezeigt. Der Einsatz dieser Parameter führt zu einer Verbesserung der Sinterergebnisse für alle Materialkombinationen.

#### **4.3.6 Vergleich der Laserparameter bei gleichem Energieeintrag**

Für die optimalen Laserparameter der vier Mischungen lässt sich nach Gleichung 3.1 der Energieeintrag berechnen (siehe Tabelle 4.8: Ergebnisse der optimalen Laserparameter). Durch Variation der drei bestimmenden Faktoren für den Energieeintrag und dem anschließenden Lasersintern sollte überprüft werden, ob der Energieeintrag oder die Kombination der Laserparameter das Sinterergebnis bestimmen. Dementsprechend wurden für jede Mischung Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Spurabstand so miteinander kombiniert, dass sich immer die Energieeinträge ergaben, die mit den optimalen Laserparametern berechnet wurden. Im Anschluss an das LSS wurden die Sinterergebnisse im Hinblick auf die Zielvorgabe (rissfreie Proben) untersucht und bewer-

tet. Zusätzlich wurden von allen Proben die gesinterten Schichtdicken mittels REM bestimmt. In Tabelle 4.9 sind die Kombinationen der Laserparameter und die Ergebnisse in Bezug auf Risse und Schichtdicke am Beispiel 4060 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Kombinationen der Laserparameter und Ergebnisse in Bezug auf Risse und Schichtdicke am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

4060	P [W]	v [mm/s]	h [mm]	<i>E [J/cm<sup>2</sup>]</i>	Risse	Schichtdicke [μm]
<b>BS</b>	<b>40,0</b>	<b>1500</b>	<b>0,0220</b>	<b>121,21</b>	<b>0</b>	<b>520,0</b>
1	42,5	1594	0,0220	121,19	2	170,7
2	37,5	1411	0,0220	120,80	1	162,0
3	45,0	1688	0,0220	121,18	1	183,0
4	47,5	1500	0,0260	121,79	1	156,0
5	35,0	1500	0,0192	121,53	4	139,3
6	50,0	1500	0,0274	121,65	2	171,7
7	40,0	1250	0,0264	121,21	6	133,3
8	40,0	1750	0,0188	121,58	5	104,3
9	40,0	1000	0,0330	121,21	1	150,7
10	65,0	1500	0,0358	121,04	2	158,7
11	60,0	500	0,0990	121,21	1	144,3
12	30,0	2500	0,0099	121,21	2	121,3
13	40,0	250	0,1320	121,21	2	111,0

Bei allen Mischungen variiert die Anzahl der Risse in den Proben stark, wobei es auch vereinzelt rissfreie Proben gab. Wurde bei den rissfreien Proben die gemessene Schichtdicke zusätzlich betrachtet, zeigte sich, dass keine rissfreie Probe die gleiche oder eine annähernd ähnliche Schichtdicke nach der Laserbehandlung aufweist wie Proben, die mit den optimalen Laserparametern gesintert wurden.

Während der Laserbehandlung wurde mittels Pyrometer die Oberflächentemperatur der Proben mit einer Taktrate von 0,5 Sekunden gemessen und dokumentiert. Abbildung 4.19 bis Abbildung 4.21 zeigen den Probertemperaturverlauf während des Sinterns am Beispiel 4060. Hierbei wurde jeweils ein Laserparameter konstant gehalten und die beiden anderen verändert, so ergeben sich drei Diagramme. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf das Einzeichnen der Standardabweichung, die für alle Proben  $\pm 10^\circ\text{C}$  beträgt, verzichtet.

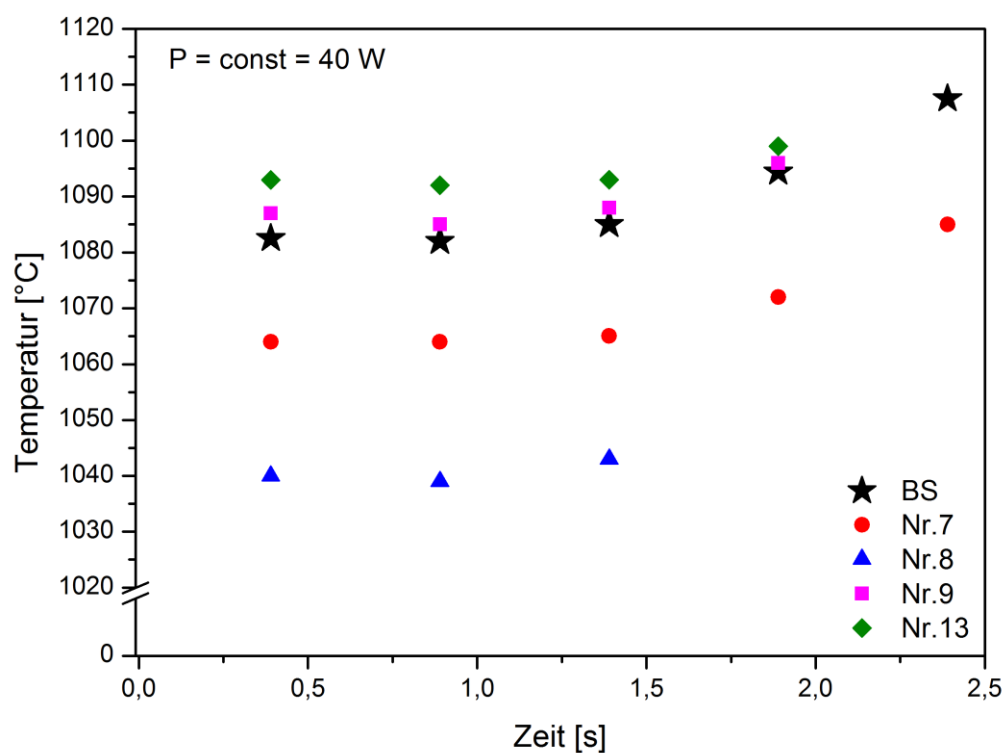


Abbildung 4.19: Temperatur im Laserspot in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Leistung am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

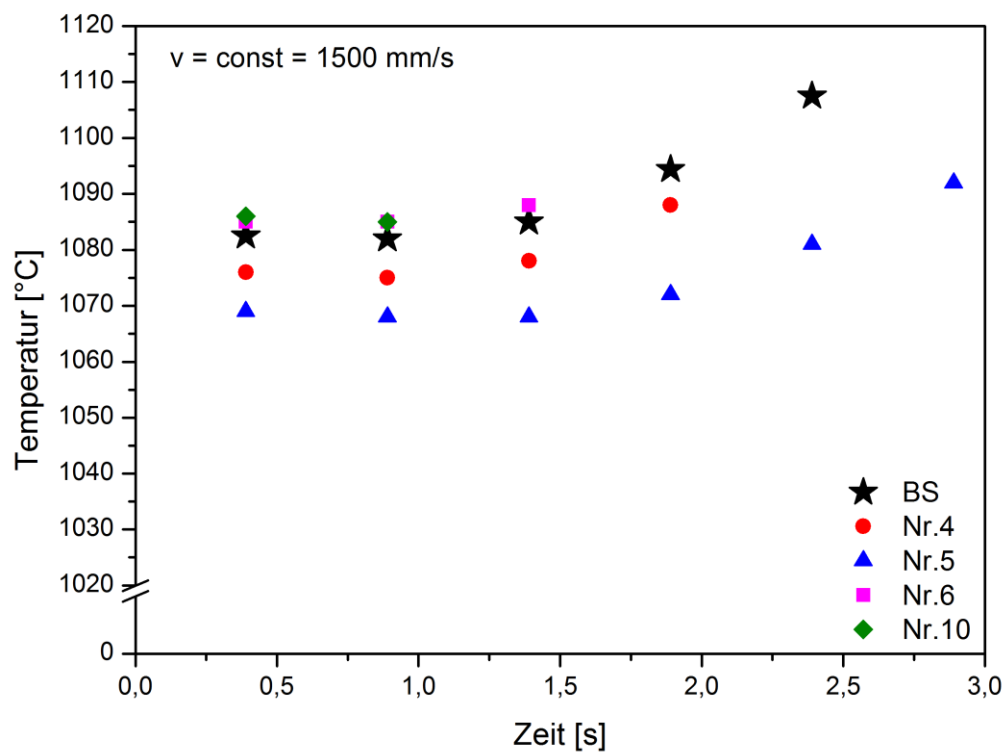


Abbildung 4.20: Temperatur im Laserspot in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Scangeschwindigkeit am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

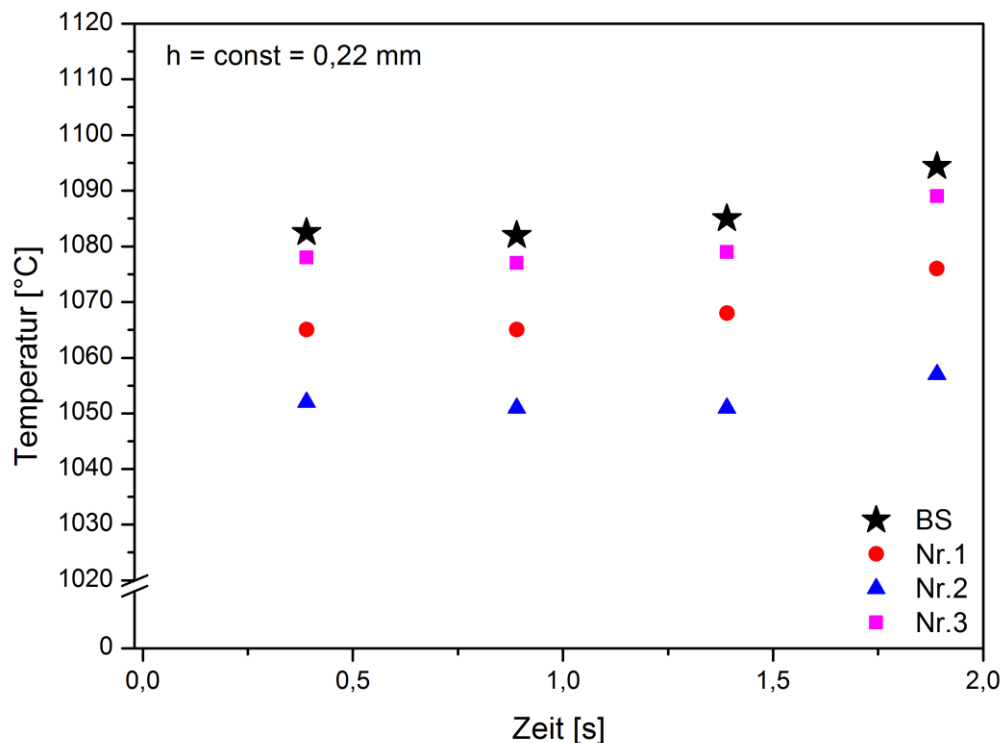


Abbildung 4.21: Temperatur im Laserspot in Abhängigkeit der Zeit bei konstantem Spurabstand am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

Der Temperaturverlauf der optimalen Laserparameter ist in allen Diagrammen mit „BS“ gekennzeichnet. Die anderen Kombinationen der Laserparameter wurden durchnummeriert. Die Versuche 11 und 12 sind im Diagramm nicht enthalten, da hier alle drei Laserparameter variiert wurden. Die während des LSS gemessenen Temperaturen entsprechen nicht den tatsächlichen Oberflächentemperaturen der Proben, die während des Sinterns herrschen. Diese genaue Erfassung ist möglich, wenn der Emissionskoeffizient des Materials in Abhängigkeit der Temperatur bekannt ist. Dieser hätte im Vorfeld der Messung bestimmt werden müssen. Um die Messergebnisse bei gleichem Ausgangsmaterial und konstanten Umgebungsbedingungen miteinander zu vergleichen, ist die Kenntnis des Emissionskoeffizienten nicht unbedingt erforderlich. Da die Bestimmungsmethode langwierig ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet und für alle Messungen ein gleicher konstanter Emissionskoeffizient angenommen. Damit wird eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse für eine Materialkombina-

tion erzielt, jedoch kann keine konkrete Aussage über die Sintertemperaturen gemacht werden.

Der erste Temperaturmesswert schwankt zwischen den Proben um  $\pm 55^{\circ}\text{C}$  und es ist bei allen Proben zu sehen, dass die gemessenen Temperaturen mit der Sinterzeit leicht exponentiell ansteigen. Die Proben, die mit einer gleichen Scangeschwindigkeit (siehe Abbildung 4.20) behandelt wurden, zeigen die gleichen Tendenzen bei den gemessenen Temperaturen, aber die Proben haben nur vergleichsweise geringe Temperaturunterschiede. Die höchste Endtemperatur und auch die höchste Schichtdicke weist die Probe BS auf. Die Anzahl der aufgenommenen Messwerte und damit die Sinterzeiten und deren Einfluss auf die Sinterkinetik sind von der Kombination der Laserparameter abhängig und variieren innerhalb der Versuche. So besitzt beispielsweise Probe Nr.5 einen zusätzlichen Messwert und Probe Nr.8 weniger Messwerte im Vergleich zu BS. Dies zeigt, dass durch die Einstellung der Laserparameter der Energieeintrag bei den Proben zwar vergleichbar ist, aber die Sinterzeiten in Abhängigkeit der gewählten Laserparameter variieren. Diese Unterschiede in den Sinterzeiten beeinflussen die Sinterkinetik und damit werden verschiedene Sinterergebnisse generiert. Des Weiteren beinhaltet beispielsweise eine Variation des Spurabstands einen unterschiedlichen Überlappungsgrad. Als Folge verändert sich das Oberflächenprofil der Probe, z.B. wellenförmig, das wiederum die Rauigkeit beeinflusst.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass nicht der Energieeintrag, sondern die Kombination der Laserparameter das Sinterergebnis maßgebend bestimmt, da der Faktor Zeit auch einen wesentlichen Einfluss auf das Sinterergebnis hat, diese jedoch bei der Berechnung des Energieeintrages keine Berücksichtigung findet. Aus diesem Grund wird weiterhin mit den optimalen Laserparametern gearbeitet. Im anschließenden Kapitel werden Gefügeeigenschaften dieser rissfreien Proben und deren Auswirkungen auf ein biokeramisches Material diskutiert.



## 4.4 Charakterisierung des Gefüges

Nach vollzogenem Lasersintern der vier Materialzusammensetzungen mit ihren optimalen Laserparametern haben sich unterschiedliche Gefüge ausgebildet. Diese werden im Folgenden genauer analysiert und diskutiert.

### 4.4.1 Mikrostruktur

In Abhängigkeit des HA-Gehaltes ergeben sich nach der Laserbehandlung unterschiedliche Mikrostrukturen. Ergebnisse der rasterelektronischen Untersuchungen sind in Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 wiedergegeben.

Bei allen vier Materialzusammensetzungen sind eine Glasphase, Poren, amorphe  $\text{SiO}_2$ -Körner und teilweise der ungesinterte Grünkörper zu erkennen. Mit steigendem HA-Gehalt in der Mischung vermindert sich der Anteil der sichtbaren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Körner.

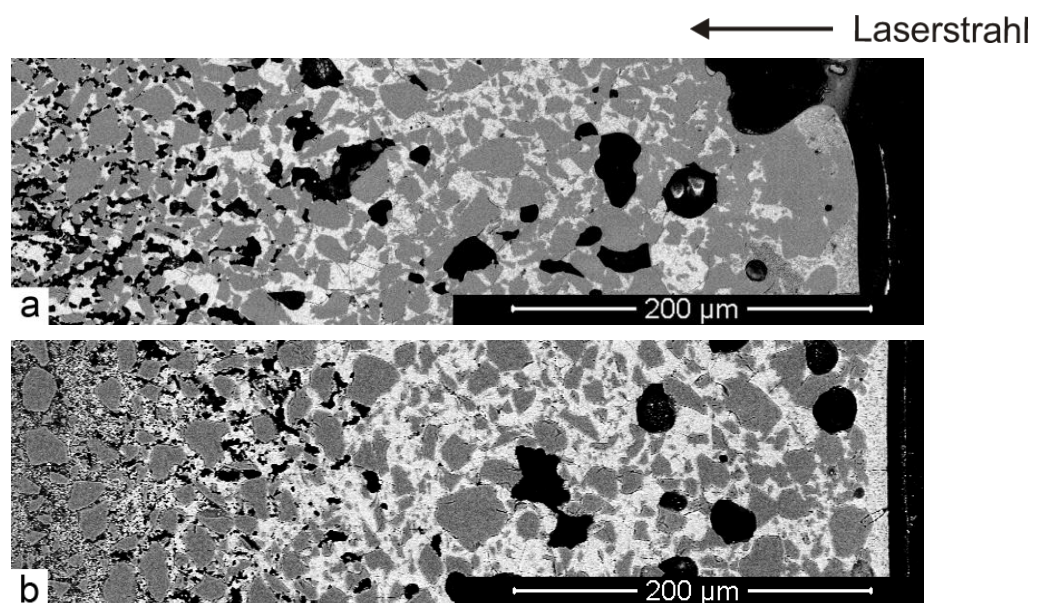


Abbildung 4.22: Vergleich der Mikrostruktur lasergesinteter Proben 40HA-60SiO<sub>2</sub> (a) und 50HA-50SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (b) (REM, Anschliffe, mit Kohlenstoff bedampft) Teil 1

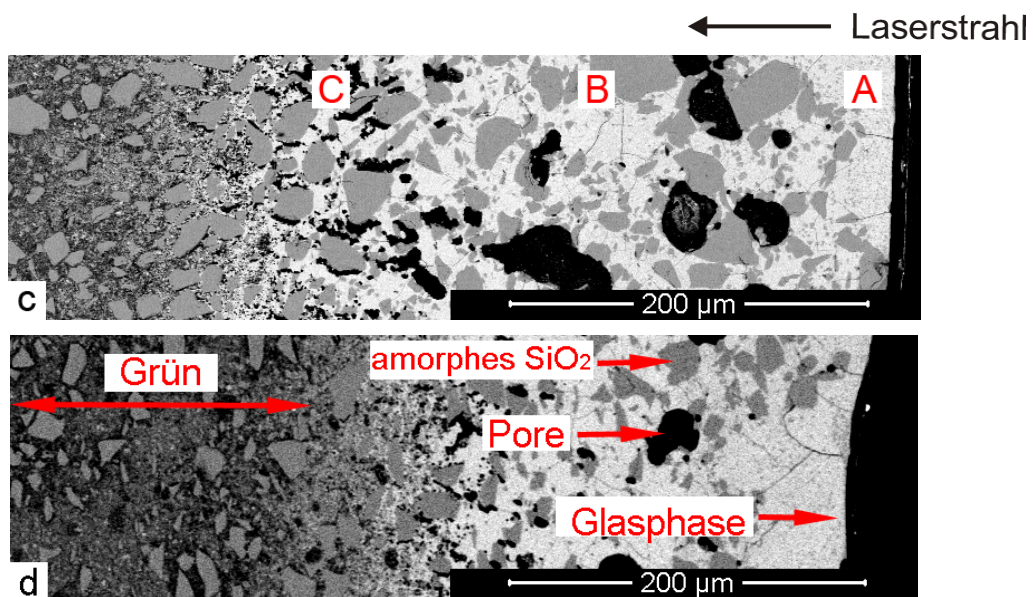


Abbildung 4.23: Vergleich der Mikrostruktur lasergesinteter Proben 60HA-40SiO<sub>2</sub> (c) und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (d) (REM, Anschliffe, mit Kohlenstoff bedampft) Teil 2

Die Bereiche (A, B und C, rot) in Abbildung 4.23 c werden in 4.4.3 (Phasenausbildung in Abhängigkeit des Temperaturgradienten) ausführlich diskutiert.

In Abbildung 4.24 sind REM-Aufnahmen der vier Materialzusammensetzungen nach dem Lasersintern dargestellt. Sie zeigen eine Bruchfläche, die die gesinterten Schichtdicken der einzelnen Materialien wiedergeben. Diese bewegen sich zwischen 520 – 280 µm und nehmen mit steigendem HA-Gehalt ab. Hierbei sind zwei Faktoren zu beachten. Die unterschiedliche Zusammensetzung verändert den Sinterbeginn. Wird das Schwindungsdiagramm (vergl. Abbildung 4.3) berücksichtigt, so ist zu erkennen, dass mit steigendem HA-Gehalt der Sinterbeginn zu höheren Temperaturen verschoben wird. Des Weiteren unterscheidet sich die eingetragene Energiedichte in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung (siehe Tabelle 4.8). Diese reduziert sich mit steigendem HA-Gehalt. Als Auswirkung dieser beiden Faktoren sinkt die Schichtdicke mit steigendem HA-Gehalt.

Laserstrahl →

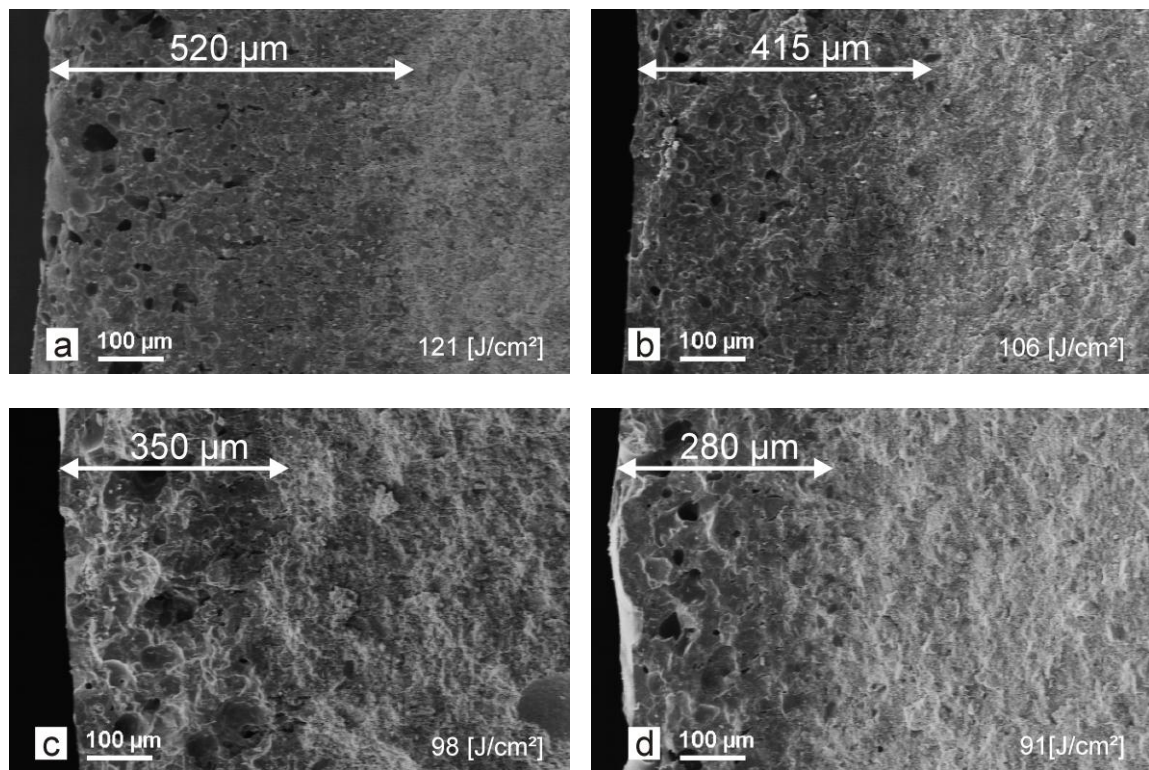


Abbildung 4.24: Ausbildung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Energiedichte 40HA-60SiO<sub>2</sub> (a), 50HA-50SiO<sub>2</sub> (b), 60HA-40SiO<sub>2</sub> (c) und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (d) (REM, Bruch, mit Kohlenstoff und Gold bedampft)

Alle Proben haben nach dem Lasersintern mehrere Sinterzonen, die sich während der Laserbehandlung ausbilden. Abbildung 4.25 zeigt an der Probe 4060 beispielhaft eine komplette Übersicht über diese Sinterzonen. Die Ausprägungen der einzelnen Zonen an diesem Beispiel sind in Abbildung 4.26 wiedergegeben.

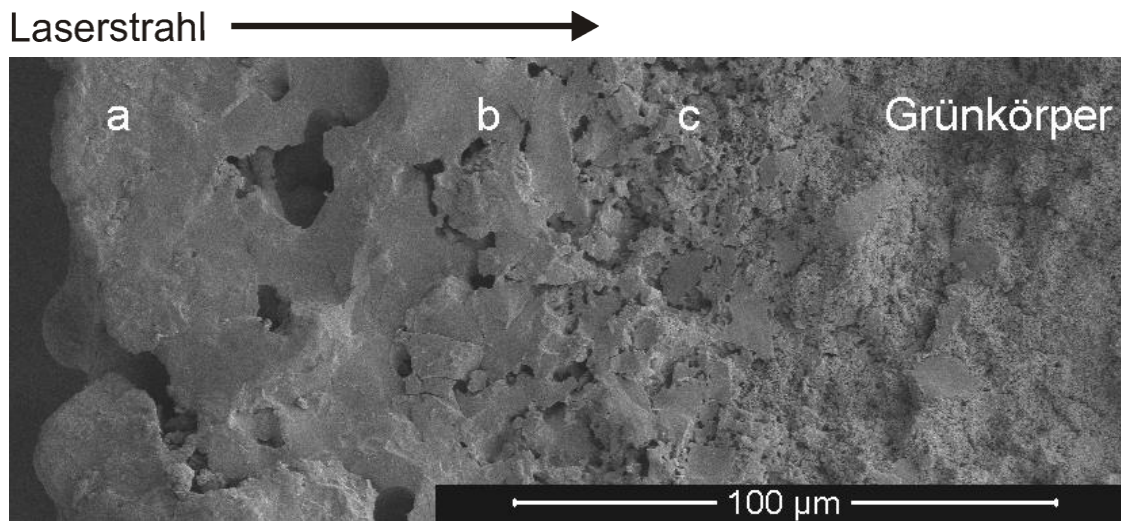


Abbildung 4.25: Sinterzonen (a, b, c und Grünkörper) der Materialkombination 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (REM, Bruch, mit Kohlenstoff und Gold bedampft)

Die Zone a zeigt eine optisch dichte Keramik, die HA-Körner sind mit den SiO<sub>2</sub>-Körnern versintert. In diesem Bereich sind keine Poren und Mikrorisse zu sehen. Amorphe SiO<sub>2</sub>-Körner (1), HA-Körner (2), Mikrorisse (3) und Poren (4) sind in Abbildung 4.26 mit roten Nummern versehen. Ein Vergleich der Zone b und c zeigt, dass der Sintergrad in Zone b höher ist. Die HA-Korngrenzen sind verschwommen und nur schwach erkennbar. Bei Betrachtung des amorphen SiO<sub>2</sub>-Korns auf der rechten Seite der Zone b ist nicht exakt das Ende des Korns und der Beginn des HAs bestimmbar. Hier existiert ein fließender Übergang zwischen den beiden Materialien. In Zone c sind einzelne HA-Körner sichtbar. Sie sind nicht ganz versintert, sondern angesintert. Zudem besitzt dieser Bereich einen höheren Porenanteil. Die Korngrenzen der amorphen SiO<sub>2</sub>-Körner sind deutlich zu erkennen. Der Sinterzustand nimmt weiter ab und es findet ein Übergang zum ungesinterten Grünkörper statt.



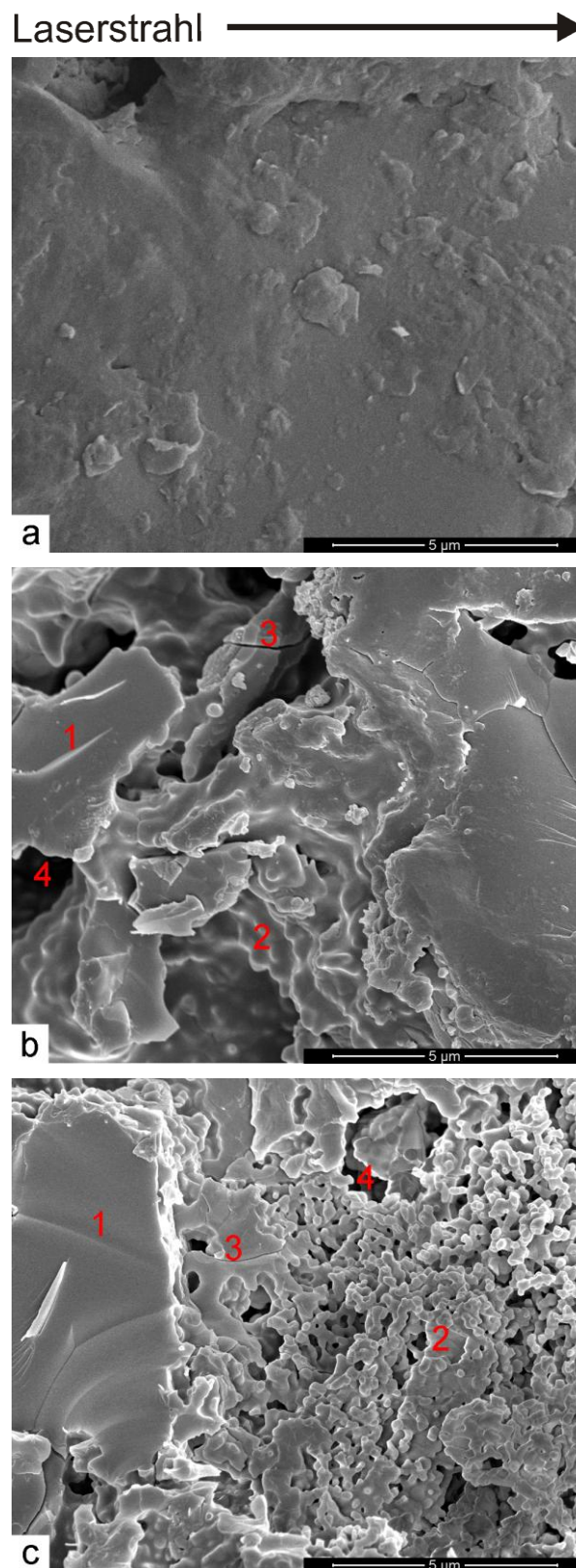


Abbildung 4.26: Vergrößerte Darstellung der einzelnen Sinterzonen (a, b und c) der Materialkombination 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] vergrößert (REM, Bruch, mit Kohlenstoff und Gold bedampft, 1 = amorphes SiO<sub>2</sub>, 2 = HA, 3 = Mikroriss und 4 = Pore)

Während des Lasersinterns existiert innerhalb der Probe ein Temperaturgefälle. Ausgehend von der Oberfläche nimmt die Temperatur in der Probe ab und damit sinkt der Grad des Sinterns. Die Ausprägung des Temperaturgefälles wird unter anderem von der Wärmeleitfähigkeit des Materials bestimmt. Bei Raumtemperatur liegt diese für kortikalen Knochen, dessen Wärmeleitfähigkeit der von HA in etwa entspricht, zwischen  $\lambda = 0,2 - 0,3 \text{ W/mK}$  und für  $\text{SiO}_2$  zwischen  $\lambda = 1,2 - 1,4 \text{ W/mK}$  [90]. Für die vier verwendeten Materialmischungen ergaben sich bei Messungen in einem Temperaturbereich von  $20^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$  Wärmeleitfähigkeiten zwischen  $\lambda = 0,2 - 3,0 \text{ W/mK}$ . Es zeigte sich, dass die Zusammensetzung 4060 mit dem höchsten Anteil an amorphem  $\text{SiO}_2$  auch die vergleichsweise beste Wärmeleitfähigkeit besitzt und die Zusammensetzung 7030 mit dem niedrigsten amorphen  $\text{SiO}_2$ -Anteil die schlechteste. Weiterhin steigt bei allen Mischungen die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur. Ein Vergleich mit anderen Materialien zeigt, dass diese Werte relativ niedrig sind und dies ein wesentlicher Grund für das Temperaturgefälle innerhalb der Probe ist. Als Folge ergibt sich ein Dichtegefälle und damit ein Festigkeitsgefälle innerhalb der Probe. Da die Wärmeleitfähigkeiten bei den vier Materialzusammensetzungen nicht gleich sind, wird sich dieser Unterschied auch auf die sich ausbildenden Schichtdicken während des LSS-Prozesses auswirken.

#### 4.4.2 Phasenausbildung in Abhängigkeit des Temperaturgradienten

Um die Phasenausbildung durch das Lasersintern genauer zu betrachten, wurden am Beispiel der Probe 6040 (vergl. Abbildung 4.23 c) drei FIB-Schnitte (Focused Ion Beam) durchgeführt. Hierbei wird mit einem fokussierten Ionenstrahl ein Querschnitt im gesinterten Material erzeugt. Dies hat den Vorteil, dass bei diesem Vorgehen extrem geringe mechanische Störungen erzeugt werden. Es entstehen neue unbelastete Oberflächen ohne Verunreinigungen, die es ermöglichen empfindliche Materialien besser zu beurteilen. Die Positionen der FIB-Schnitte sind in Abbildung 4.23 c rot mit A (außen, Probenoberfläche), B

(Mitte) und C (innen, Probeninneres) gekennzeichnet. In Abbildung 4.27 sind Vergrößerungen dieser drei Schnitte dargestellt.

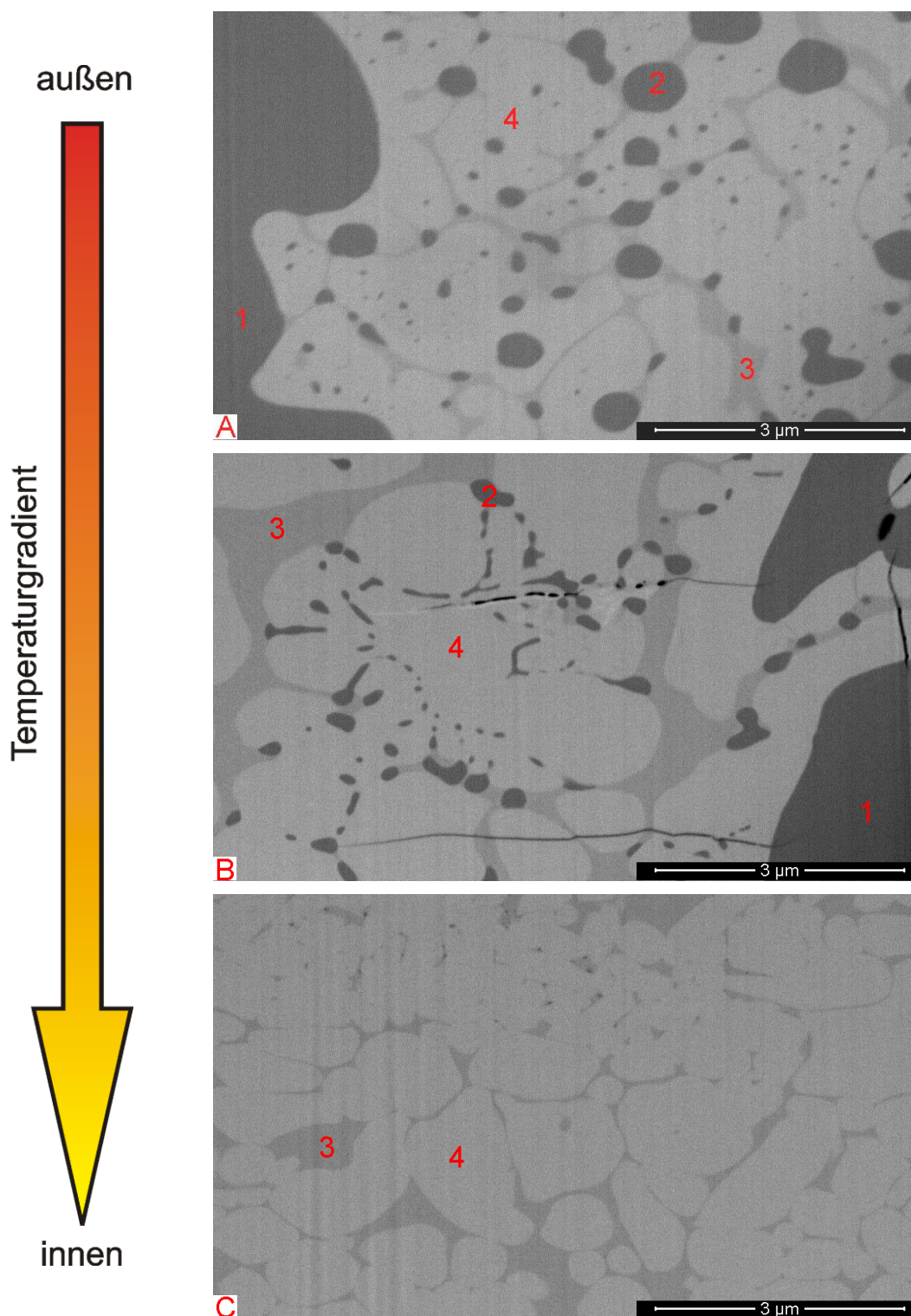


Abbildung 4.27: Einzelne FIB-Schnitte der Materialkombination 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] außen (A), Mitte (B) und innen (C) (REM, unbedampft)

In den Aufnahmen sind vier verschiedene Bereiche zu erkennen, die mit roten Zahlen versehen sind. Der äußere FIB-Schnitt (A) zeigt ein dunkel dargestelltes amorphes  $\text{SiO}_2$ -Korn (1), das angelöst ist, eine ebenfalls dunkle kreisförmige Phase (2) und eine etwas hellere Phase (3), die zwischen der ganz hellen Phase (4) verläuft. Diese Phase 3 ist eine amorphe Phase. Der FIB-Schnitt in der Probenmitte (B) zeigt ebenfalls alle vier Phasen. Jedoch ist die dunkle kreisförmige Phase 2 im Durchmesser kleiner und die etwas hellere Phase 3 erscheint stärker ausgeprägt. Der innere FIB-Schnitt (C) zeigt im Ausschnitt ausschließlich die Phasen 3 und 4 (amorphe  $\text{SiO}_2$ -Körner (1) sind außerhalb des Ausschnitts vorhanden).

An diesen Schnitten lässt sich ein Zusammenhang zwischen den existierenden Temperaturgradienten während des Lasersinterns und den sich ausbildendem Gefüge herstellen. Die Ausgangsmaterialien HA und amorphes  $\text{SiO}_2$  wurden während der Schlickerherstellung vermischt und liegen somit im Grünkörper nebeneinander vor. Das Probeninnere (vergl. Abbildung 4.27 C) hat während der Laserbehandlung die geringste Temperatur erfahren, d.h. die Phasen 3 und 4 haben sich bei niedrigeren Temperaturen als erstes ausgebildet. In der Probenmitte war die Behandlungstemperatur höher. Hier ist eine weitere Phase 2 erkennbar, die vermutlich aus der Phase 3 entsteht und sich erst bei der höheren Temperatur ausbildet. Diese Phase erscheint im FIB-Schnitt kreisförmig. Die Betrachtung des äußeren Bereichs (vergl. Abbildung 4.27 A) der Probe zeigt, dass sich die Phase 2 stärker ausgebildet hat, was sich an den Durchmessern erkennen lässt. Gleichzeitig hat sich der Anteil der amorphen Phase 3 reduziert. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass die amorphe Phase 3 eine Zwischenphase ist, aus der bei genügend hoher Temperatur bzw. ausreichender Zeit die Phase 2 entsteht.

In Tabelle 4.10 werden die prozentualen Flächenanteile der gebildeten Phasen unter Vernachlässigung der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Körner betrachtet. Dazu wurden die FIB-Schnitte quantitativ über ein Bildbearbeitungsprogramm zur Bestimmung einzelner Phasen ausgewertet. Die angegebenen Werte können nicht als absolut angesehen werden, jedoch lassen sich daran einige Vermutungen über den Temperaturgradienten während des Sinterns mit dem Laser anstellen.



Wahrscheinlich ist die Temperatur im Inneren so groß, dass sich ein Teil des Materials verflüssigt und eine neue amorphe Phase 3 bildet. Des Weiteren ist dieser Prozess noch nicht abgeschlossen. In der Probenmitte, wo eine höhere Temperatur während der Laserbehandlung geherrscht hat, ist der Anteil der Phase 3 noch weiter angestiegen bei gleichzeitiger Bildung einer weiteren Phase 2. Im Äußeren Bereich nimmt der Anteil der gebildeten amorphen Phase 3 ab und der Anteil der neu gebildeten Phase 2 steigt weiter an. Diese Annahme würde zur Folge haben, dass bei einer höheren Temperaturbehandlung die Zwischenphase 3 komplett verschwindet und ausschließlich die Phasen 2 und 4 vorhanden sind.

*Tabelle 4.10: Prozentuale Flächenanteile der gebildeten Phasen unter Vernachlässigung der Phase 1 am Beispiel 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]*

	Phase 2 [%]	Phase 3 [%]	Phase 4 [%]
Außen	18,0	6,3	75,7
Mitte	7,4	21,2	71,4
Innen	/	12,7	87,3

Hier hat anscheinend ein Flüssigphasensintern stattgefunden, wobei üblicherweise drei Verdichtungsstadien (Teilchenumlagerung, Lösung/Wiederauscheidung und Skelettsintern) durchlaufen werden. Das Entstehen einer flüssigen Phase während des Lasersinterns beeinflusst die ersten beiden Verdichtungsstadien. Wie beim Festphasensintern findet im ersten Sinterstadium eine Umlagerung der Teilchen in eine günstigere Position statt. Durch eine gute Benetzung der flüssigen Phase wird die innere Reibung zwischen den Teilchen herabgesetzt und führt bei dem Flüssigphasensintern zu einer deutlichen Verdichtung. Berühren sich zwei feste Teilchen, befindet sich der Flüssigkeitsfilm unter einem erhöhten Druck. Dies hat eine Erhöhung der Löslichkeit der festen Teilchen in die flüssige Phase zur Folge. Ein Konzentrationsgradient entsteht und bewirkt eine Diffusion in die Schmelzphase. An der Kontaktstelle geht Festphase in Lösung, wandert zu Gebieten mit geringerer Aktivität und wird wieder ausgeschieden. Es folgt ein Abflachen der Kontaktstellen, das zu einem Kornwachstum führt. Unregelmäßigkeiten und scharfe Kanten werden abgebaut

und eine Verringerung der Reibung fördert die Verdichtung. Eine weitere Verdichtung beim Sintern (Skelettsintern) läuft als Festphasensintern unabhängig von der flüssigen Phase ab [38]. Ob beim Flüssigphasensintern ein tatsächlicher Lösung-Wiederausscheidung-Prozess während des Lasersinterns stattgefunden hat, kann anhand der FIB-Schnitte nicht abgeschätzt werden. Dazu müssten weitere Untersuchungen folgen, bei denen die amorphe Phase detaillierter untersucht wird.

Zur Analyse der vier entstandenen Phasen werden in Abbildung 4.28 EDX-Spektren, aufgenommen an der Probe 6040 A, gezeigt. Die Nummerierung der Spektren entspricht der Nummerierung der Phasen in den FIB-Schnitten.

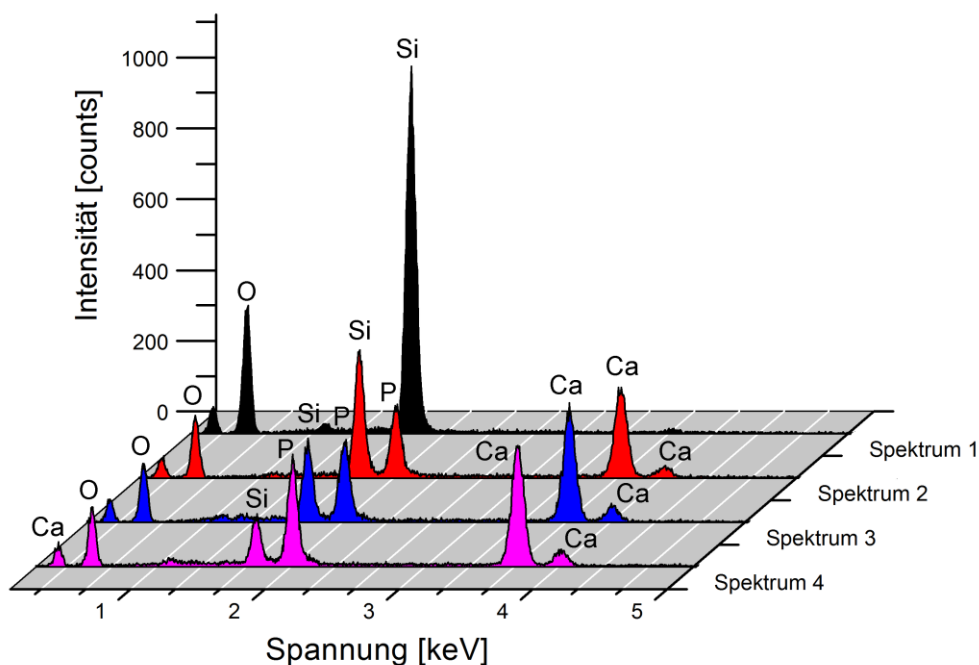


Abbildung 4.28: Vergleich EDX-Spektren nach dem Lasersintern am Beispiel 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

In dem Diagramm wird deutlich, dass in Phase 1 hauptsächlich die Elemente Si und O vorhanden sind. Im Gegensatz dazu zeigen sich in den Phasen 2 – 4 zusätzlich die Elemente Ca und P. Gleichzeitig nimmt die Intensität von Si ab, die von Ca und P zu und der O-Anteil bleibt konstant. Die stöchiometrische Phasenausbildung der vier aufgenommen Spektren ist in Tabelle 4.11 aufgeführt. Ein Vergleich dieser stöchiometrischen Darstellung zeigt deutlich, dass

aus der amorphen Zwischenphase 3 eine  $\text{SiO}_2$ -angereicherte Phase 2 entsteht. Das würde auch erklären, dass der Flächenanteil der Phase 4 (vergl. Tabelle 4.10) an der Probenoberfläche wieder ansteigt.

Tabelle 4.11: Stöchiometrische Phasenausbildung nach dem Lasersintern ermittelt mittels EDX am Beispiel  $60\text{HA}-40\text{SiO}_2$

	$\text{SiO}_2$ [%]	$\text{P}_2\text{O}_5$ [%]	$\text{CaO}$ [%]
Spektrum 1	98,2	0,5	1,3
Spektrum 2	33,7	30,0	36,3
Spektrum 3	20,8	32,5	46,7
Spektrum 4	12,1	39,5	48,4

Zum Vergleich der vier Materialkombinationen sind in Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 FIB-Schnitte vom äußeren Bereich aller vier Materialkombinationen, die mit den optimalen Laserparametern gesintert wurden, dargestellt. Auffällig ist, dass bei der Materialkombination 4060 keine amorphe Phase 3 vorhanden ist. Alle anderen Proben zeigen die amorphe Zwischenphase 3. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Energieeintrag während des Sinterns mit steigendem HA-Gehalt der Proben sinkt, d.h. die Materialkombination 4060 hat den höchsten Energieeintrag während des Lasersinterns erfahren und die Materialkombination 7030 den geringsten. Die nicht vorhandene Phase 3 bei der Materialkombination 4060 unterstützt die getroffene Aussage, dass beim Lasersintern mit ausreichend hoher Temperatur die amorphe Zwischenphase 3 komplett verschwindet. Des Weiteren sinkt die Ausprägung der Phase 3 mit sinkendem Energieeintrag. Der Anteil der Phase 2 ist vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Materialkombination abhängig. Je höher dieser ist, desto höher ist auch der Anteil der Phase 2. Dabei nähert sich der Formfaktor der ausgebildeten Phase 2 mit steigendem Energieeintrag dem Wert 1 an, der einer kreisförmigen Ausprägung entspricht.

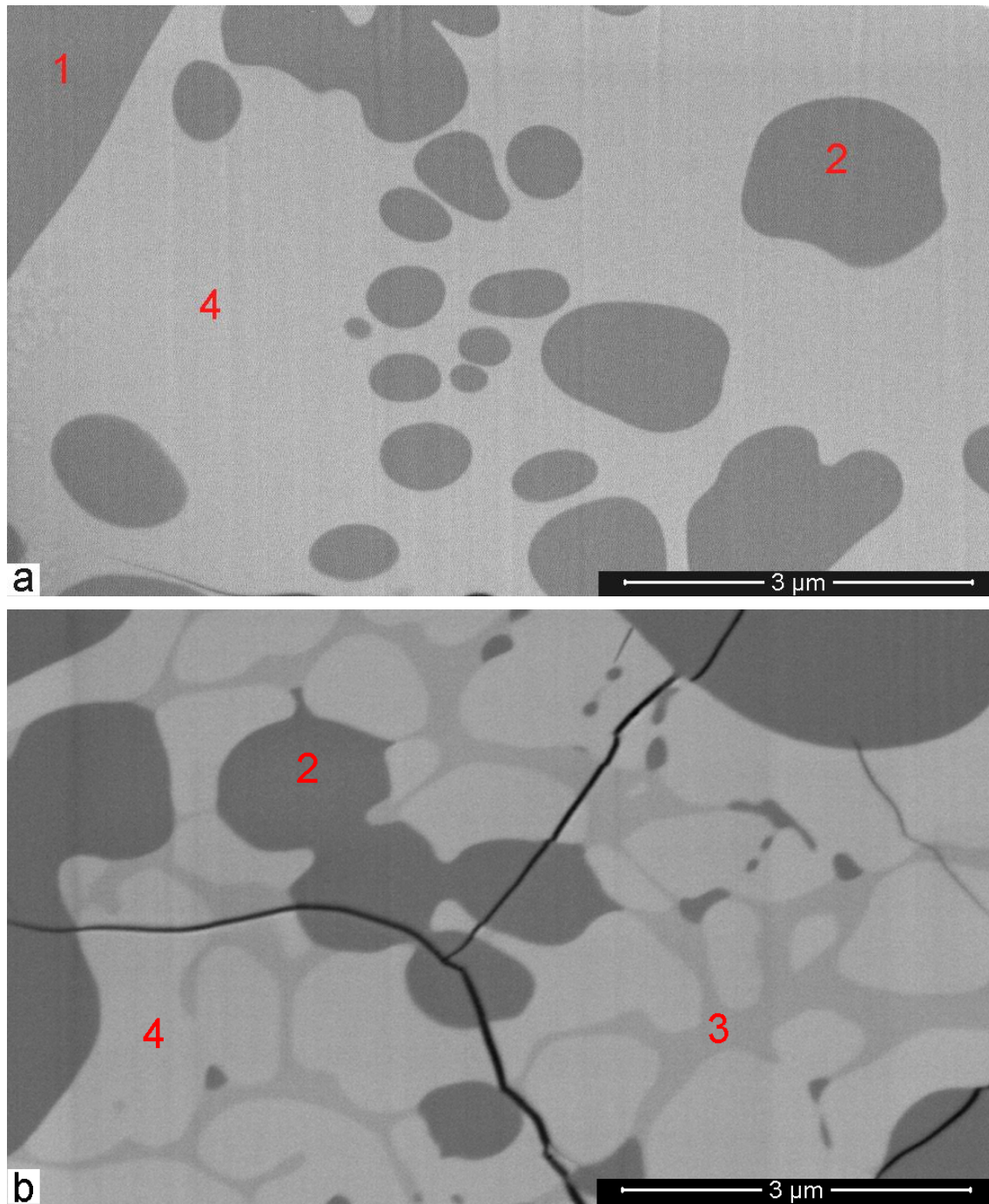


Abbildung 4.29: Vergleich der Phasen lasergesinterter Proben 40HA-60SiO<sub>2</sub> (a) und 50HA-50SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (b) (FESEM, unbedampft) Teil 1



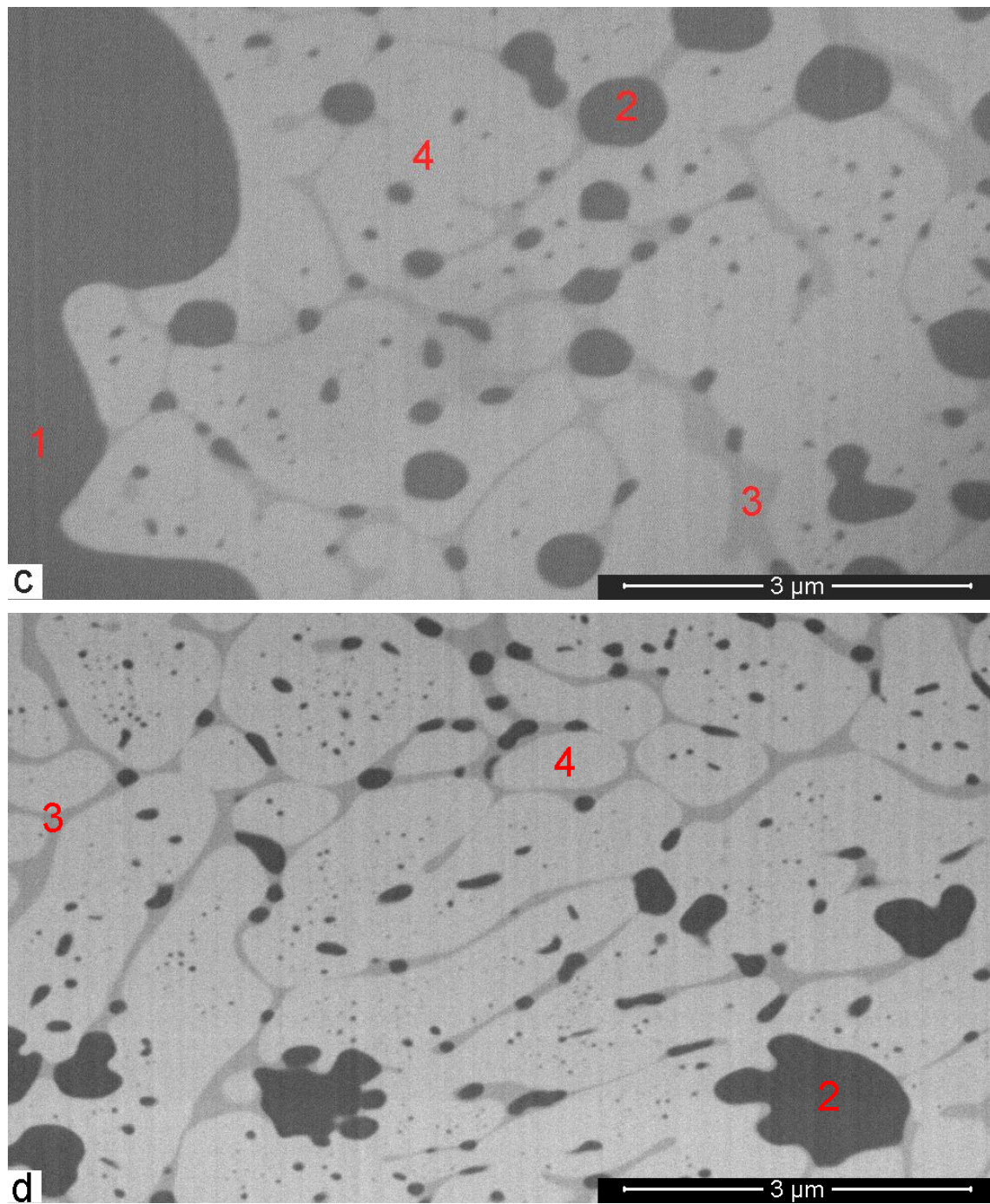


Abbildung 4.30: Vergleich der Phasen lasergesinterter Proben 60HA-40SiO<sub>2</sub> (c) und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (d) (FESEM, unbedampft) Teil 2

Abbildung 4.31 zeigt das ternäre  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Phasendiagramm nach Margot-Marette inklusive einiger Ergänzungen aus anderen Literaturstellen [84, 86-88]. Ausgehend von den Ausgangszusammensetzungen (ausgefüllte Kreise) lassen sich Vermutungen und Hypothesen, über die Zusammensetzungen und Strukturen der Phasenausbildung, während und nach der Laserbehandlung aufstellen.

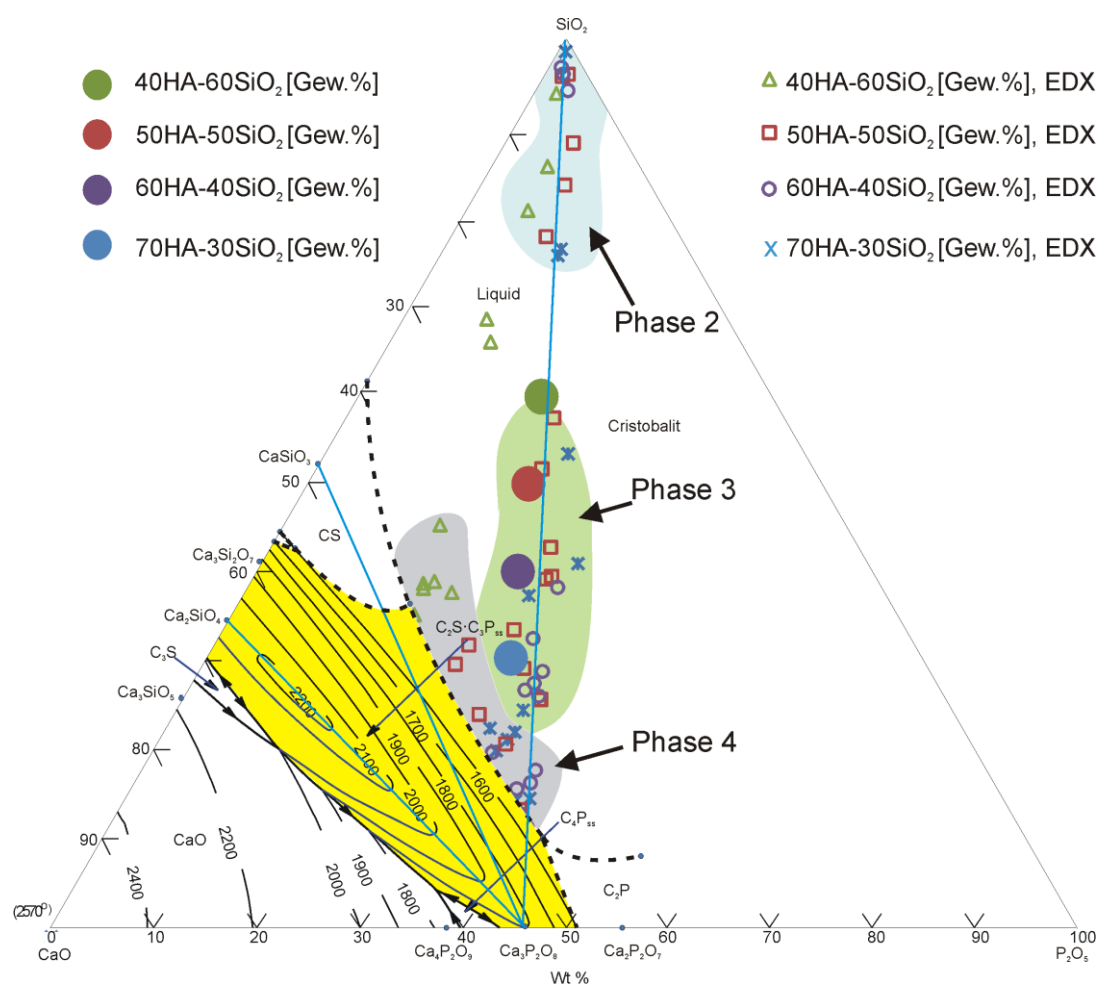


Abbildung 4.31: Das ternäre  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Phasendiagramm nach [26, 84, 86-88] mit den Phasenzusammensetzungen der vier Mischungen nach dem Lasersintern ergänzt (CS = Wollastonite, C<sub>4</sub>P = Tetracalciumphosphat, C<sub>2</sub>P<sub>ss</sub> = Dicalciumphosphat, C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P<sub>ss</sub> = Mischkristallgebiet (gelb unterlegt))

Bei den eingezeichneten Ausgangsmischungen ist zu berücksichtigen, dass die Ausgangsmischungen aus zwei Materialien bestehen, die nebeneinander im Grünkörper vorliegen. Dies bedeutet, dass das Sintern nicht im eingezeichneten

Punkt für die Ausgangsmischung beginnt, also nicht die weitere Phasenentwicklung von hier ausgeht. Die offenen Symbole zeigen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen, die mittels EDX-Analysen an den Oberflächen der FIB-Schnitte (vergl. Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30) erstellt wurden. Im Diagramm sind die Gebiete, bei denen sich die einzelnen Phasen (vergl. Abbildung 4.27) ausgeschieden haben, farblich unterlegt. Die Phase 1 ist im Diagramm nicht eingezeichnet, da diese aus > 98% amorphem  $\text{SiO}_2$  besteht.

Es ist zu vermuten, dass durch den hohen Energieeintrag vom Laser die amorphen  $\text{SiO}_2$ -Körner angelöst werden, woraufhin es zu einer Reaktion mit dem vorhandenem HA in der Mischung kommt und eine neue Phase entsteht (Nr. 3 in Abbildung 4.27). Im Laufe des Prozesses entmischt diese Phase und es entstehen eine  $\text{SiO}_2$ -reiche Phase (Nr. 2 in Abbildung 4.27) sowie eine CaO-reiche Phase (Nr. 4 in Abbildung 4.27). Aufgrund der hohen Abkühlraten, die durch den Laserprozess induziert werden, erstarrt Phase 3 bevor die Entmischung vollständig abgeschlossen werden kann. Die eingezeichneten EDX-Analysen lassen darauf schließen, dass die Phase 3 und die entstandene  $\text{SiO}_2$ -reiche Phase 2 als amorphe Glasphasen vorliegen. Das Ausscheidungsgebiet der CaO-reichen Phase 4 liegt entlang der Ausscheidungslineie zum Mischkristallgebiet  $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}_{\text{ss}}$  (im Diagramm gestrichelt dargestellt). Hier besteht die Möglichkeit, dass sich im unteren Bereich des Ausscheidungsgebietes  $\text{SiO}_2$ -angereicherte TCP-Phasen kristallin gebildet haben.

Bei einem Vergleich der EDX-Analysen der vier Mischungen im Ausscheidungsgebiet der Phase 4 zeigt sich, dass die Mischungen mit hohen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Anteilen in der Ausgangsmischung in diesem Gebiet auch einen hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in der EDX-Analyse nach dem Sintern aufweisen. Mit sinkendem  $\text{SiO}_2$ -Anteil in der Ausgangsmischung reduziert sich dieser auch in den EDX-Ergebnissen.

#### 4.4.3 Phasenausbildung nach Riedveld

Das Sinterverhalten äußert sich auch in den existierenden Phasen. Abbildung 4.32 zeigt einen Vergleich zwischen existierenden Phasen nach dem Ofensintern und nach dem Lasersintern. Beide Proben haben einen HA-Anteil von 40 Gew.-% und 60 Gew.-% amorphes  $\text{SiO}_2$ . Die Probe des Ofensinterns wurde bis  $1265^\circ\text{C}$  mit 10 K/min erhitzt, 15 min gehalten und anschließend fand ein freies Abkühlen statt. An beiden Proben wurde eine Röntgenbeugungs-Analyse nach Riedveld durchgeführt. Um den amorphen Anteil bestimmen zu können wurde die Probe mit Zink als Referenzmaterial versetzt. Dieser Peak ist auch in den Diffraktogrammen enthalten. Nach dem Ofensintern weist die Probe HA-, Si- $\alpha$ -TCP- (eventuell  $\alpha$ -TCP),  $\beta$ -TCP-, Cristobalit- und einen geringen Anteil amorphe  $\text{SiO}_2$ -Phasen auf. Der Gewichtsanteil des Ausgangs-HA sinkt von 40 Gew.-% auf 6,2 Gew.-% nach dem Ofensintern. Es hat sich mit etwa 20 Gew.-%  $\beta$ -TCP und mit 11,4 Gew.-% Si- $\alpha$ -TCP (eventuell  $\alpha$ -TCP) gebildet.

Nach dem Lasersintern können HA-, Si- $\alpha$ -TCP- (eventuell  $\alpha$ -TCP) und amorphe  $\text{SiO}_2$ -Phasen in der Probe detektiert werden. Der überwiegende Ausgangsanteil des HA und der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Phase ist weiterhin vorhanden. Es hat sich in geringen Mengen (ca. 1,5 Gew.-%) Si- $\alpha$ -TCP (eventuell  $\alpha$ -TCP) gebildet. Aufgrund der Tatsache das die Probe des Ofensinterns mehr Phasenumwandlungen mit einer deutlichen Veränderung der Anteile zeigt, lässt sich schließen, dass die Probe des Lasersinterns niedrigere Temperaturen und/oder deutlich kürzere Sinterzeiten erfahren hat und damit keine reversiblen Phasenumwandlungen stattgefunden haben.



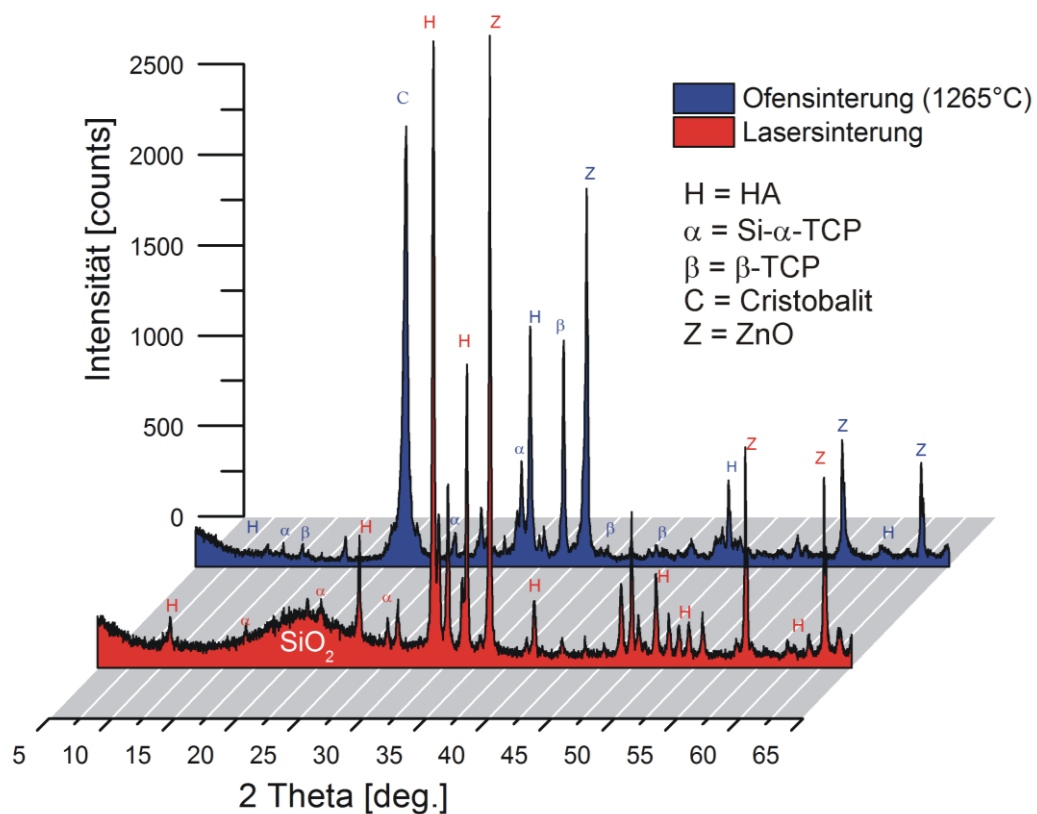


Abbildung 4.32: Vergleich ausgewählter Röntgendiffraktogramme nach Ofensintern (blau, hinten) und Lasersintern (rot, vorn) am Beispiel 40HA-60SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (XRD)

In Abbildung 4.33 ist eine vergleichende Darstellung der Röntgendiffraktogramme aller Mischungen nach dem Lasersintern gegeben. Bei allen vier Mischungen haben sich die gleichen Phasen (HA-, Si- $\alpha$ -TCP- (eventuell  $\alpha$ -TCP) und amorphe SiO<sub>2</sub>-Phasen) zu leicht unterschiedlichen Anteilen gebildet. Der Hauptunterschied ist in der deutlich ausgeprägten amorphen SiO<sub>2</sub>-Phase zu sehen, die mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt in der Ausgangsprobe auch nach dem Lasersintern einen höheren Anteil zeigt.

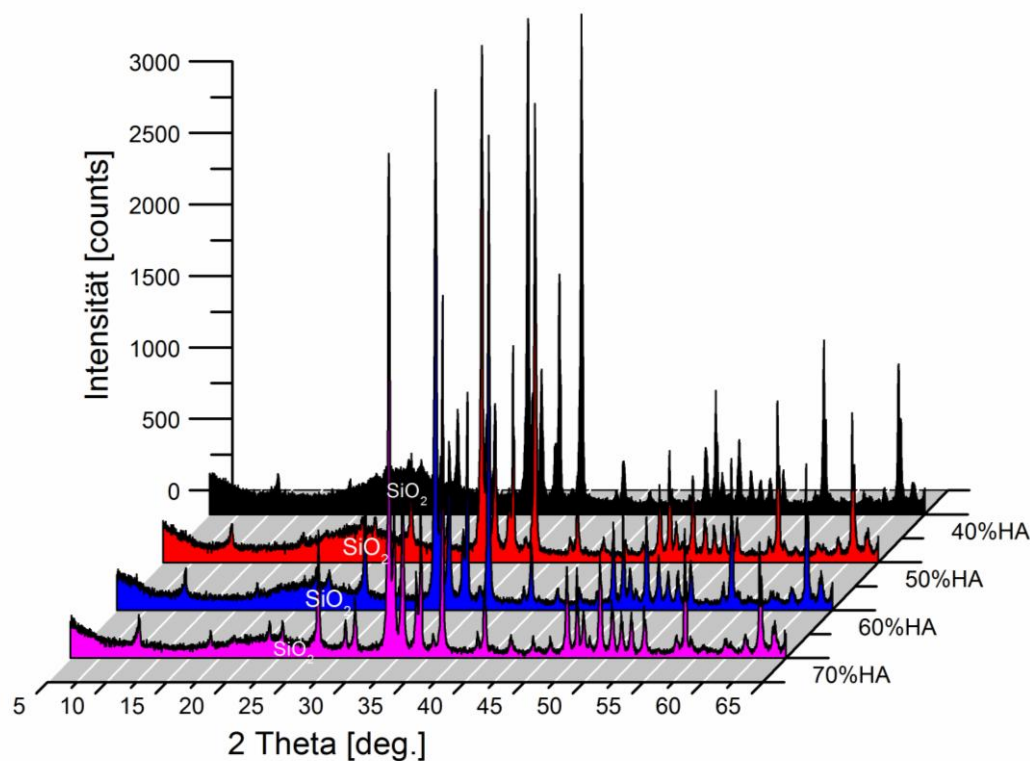


Abbildung 4.33: Vergleich ausgewählter Röntgendiffraktogramme Lasersintern 40HA-60SiO<sub>2</sub> (schwarz), 50HA-50SiO<sub>2</sub> (rot), 60HA-40SiO<sub>2</sub> (blau) und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (pink) (XRD)

#### 4.4.4 Porosität und Dichte

Die ideale Porengröße bzw. Porengrößenverteilung eines biokompatiblen keramischen Materials sollte an einen natürlichen Knochen angelehnt sein [91]. So gestattet eine Mikroporosität der Biokeramik ( $\varnothing < 10 \mu\text{m}$ ) die Durchblutung mit Körperflüssigkeiten und eine Makroporosität ( $\varnothing > 100 \mu\text{m}$ ) gibt den Knochenzellen die Möglichkeit der Kolonialisierung im biokeramischen Gerüst [92]. Eine Makroporosität innerhalb der Biokeramik begünstigt die Osteokonduktivität, doch gleichzeitig hat diese einige Auswirkungen auf das mechanische Verhalten der Keramik. Zurzeit ist die ideale Makroporosität unbekannt und muss noch definiert werden. Dagegen ist bekannt, dass sich ein Poren-

durchmesser  $\varnothing < 100 \mu\text{m}$  negativ auf die biologische Wirksamkeit auswirkt [93, 94].

Die Gesamtporosität der Grünkörper wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmt. Der Porengrößenbereich der Grünkörper wurde zum einen im Lichtmikroskop über Anschliffe der Grünkörper mit anschließender Infiltration dieser und zum anderen über FIB-Schnitte (siehe Abbildung 4.34) im Rasterelektronenmikroskop ermittelt. Diese Vorgehensweise war nötig, da bei den Grünkörpern eine bimodale Verteilung der Poren existiert. Die eingezeichneten Maßstäbe in Abbildung 4.34 zeigen beispielhaft vermessene Porengrößen.

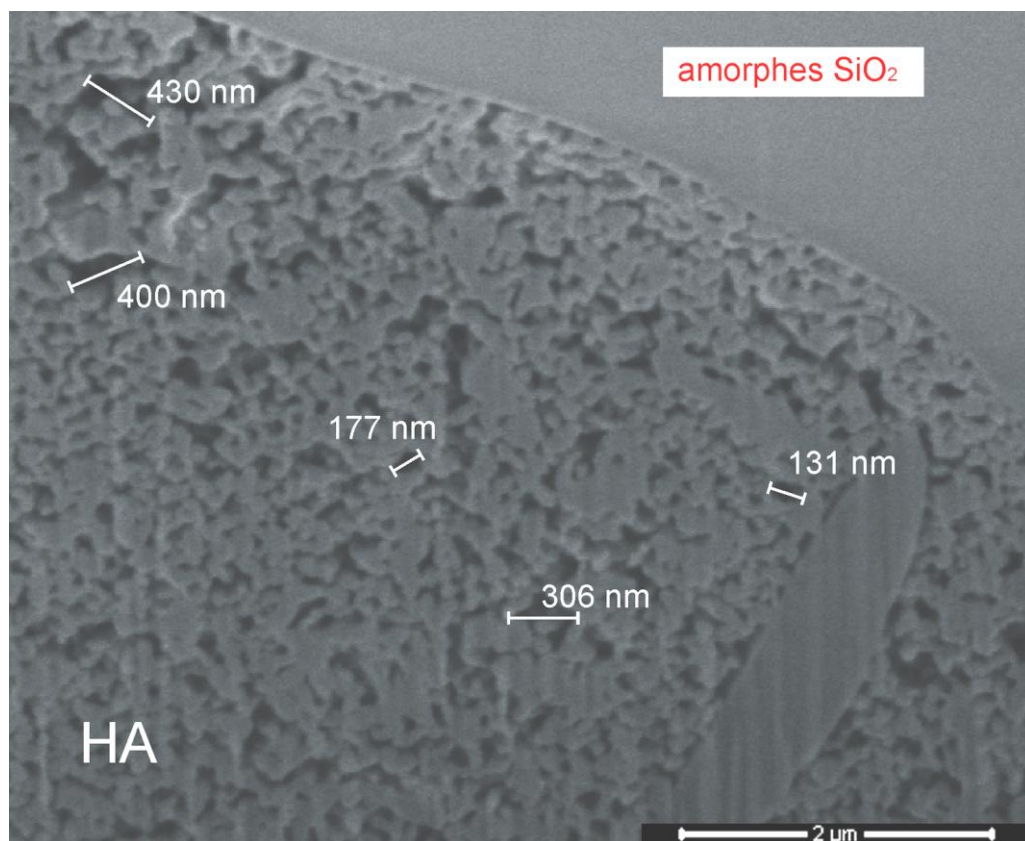


Abbildung 4.34: Porenverteilung im Grünkörper am Beispiel 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (FIB-Schnitt, mit Gold bedampft, FESEM)

Der vorhandene Anteil an Grobporen ist prozesstechnologisch bedingt. Im Schlicker sind Luftblasen vorhanden, die sich durch Evakuieren und Einfüllen der Gipsformen auf der Rüttelplatte nicht komplett eliminieren lassen. Der flä-

chenmäßige Anteil dieser Grobporen an dem Gesamtquerschnitt des Grünkörpers ist für alle Grünkörpermischungen  $< 0,3 \%$  und wird in der Diskussion der Ergebnisse vernachlässigt. Von den gesinterten Proben wurden ebenfalls Anschliffe (vergl. Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23) zur Bestimmung der Porenverteilungen erstellt. Um eine statistische Sicherheit zu gewährleisten wurden von jeder Materialzusammensetzung mehrere Anschliffe erstellt und bei diesen die einzelnen Porendurchmesser mit Hilfe eines LabView-Programms vermessen. Eine Zusammenfassung der mittleren Porengrößendurchmesser und der Bereiche der Porengrößenverteilung der Mischungen vor und nach dem Lasersintern zeigen Tabelle 4.12 und Abbildung 4.35.

*Tabelle 4.12: Porengrößenverteilung und mittlere Porendurchmesser vor und nach dem Lasersintern in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung 40HA-60SiO<sub>2</sub>, 50HA-50SiO<sub>2</sub>, 60HA-40SiO<sub>2</sub> und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]*

Mischung	Porengrößenbereich grün Feinanteil [ $\mu\text{m}$ ]	mittlere Porengröße grün Feinanteil [ $\mu\text{m}$ ]	Porengrößenbereich gesintert [ $\mu\text{m}$ ]	mittlere Porengröße gesintert [ $\mu\text{m}$ ]
4060	$0,02 \leq x < 2,0$	$\approx 0,095$	$5 \leq x < 222$	$21,93 \pm 17,81$
5050	$0,02 \leq x < 1,6$	$\approx 0,105$	$3 \leq x < 113$	$19,17 \pm 17,18$
6040	$0,02 \leq x < 1,8$	$\approx 0,050$	$1 \leq x < 86$	$18,55 \pm 16,23$
7030	$0,02 \leq x < 1,6$	$\approx 0,045$	$1 \leq x < 125$	$20,61 \pm 18,22$

Unter Vernachlässigung des Grobporen-Anteils der ungesinterten Grünkörper zeigt ein Vergleich der Porengrößenbereiche zwischen gesinterten und ungesinterten Proben einen Unterschied der Proben um den Faktor 100. Der überwiegende Porengrößenbereich der Grünkörper liegt im Nanometerbereich wohingegen sich der Porengrößenbereich der gesinterten Proben im Mikrometerbereich befindet. Während dem Sintern findet ein Porenwachstum statt, d.h. der Anteil der Poren im Nanometerbereich nimmt deutlich ab und es bilden sich Poren im Mikrometerbereich. Eine Temperaturerhöhung im Material, hervorgerufen durch das Lasersintern, erleichtert Diffusionsvorgänge. Das Bestreben, eine möglichst energetisch günstige geringe Oberflächenspannung einzunehmen, führt zu diesem Porenwachstum. Diese Wachstumsvorgänge sind ausführlich in der Arbeit von Engler 2005 beschrieben und diskutiert worden [63].

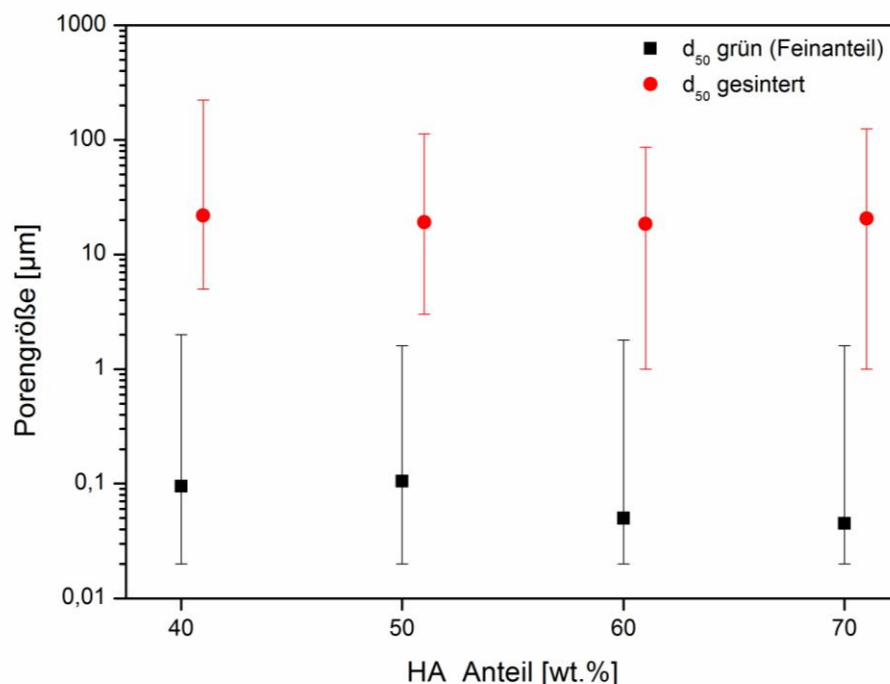


Abbildung 4.35: Mittlere Porendurchmesser vor und nach dem Sintern in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung

Im Bezug auf biokompatible Materialien ist dieses Porenwachstum gewünscht. Bei Betrachtung des Porengrößenbereichs (vergl. Tabelle 4.12) der gesinterten Proben wird deutlich, dass bei allen vier Mischungen die geforderte Mikroporosität von  $\varnothing < 10 \mu\text{m}$  eingehalten wird und dementsprechend eine mögliche Durchblutung gegeben ist. Die benötigte Makroporosität  $\varnothing > 100 \mu\text{m}$  wird nicht bei allen Mischungen erreicht. Die mittlere Porengröße liegt bei allen Mischungen um die  $20 \mu\text{m}$  und es wird klar, dass der Anteil der Poren mit  $\varnothing > 100 \mu\text{m}$  nur sehr gering ist. Dies hat zur Folge, dass die keramischen Materialien eine mögliche Osteokonduktivität nicht begünstigen und weitere Möglichkeiten geprüft werden müssen, die eine höhere Makroporosität nach sich ziehen. Ein höherer Energieeintrag während des Lasersinterns würde als Folge größere Poren ergeben. Diese Möglichkeit würde aber gleichzeitig Risse in der Oberfläche bedeuten. Damit wäre das Primärziel einer rissfreien Biokeramik nicht mehr erreicht. Eine weitere Möglichkeit bzw. Verbesserung könnte in einer Veränderung des Feststoffgehaltes des Grünkörpers bestehen. Eine Modifikation des

Feststoffgehaltes bei der Schlickerherstellung kann die Porosität des Grünkörpers verändern und damit auch die Porosität nach der Laserbehandlung beeinflussen. Auch könnte in Betracht gezogen werden, die Korngrößenverteilungen der Materialien zu variieren. Dies müsste sich ebenfalls auf die Porosität des Grünkörpers und im Anschluss auf die Porosität des gesinterten Körpers auswirken.

In Abbildung 4.36 sind zwei Oberflächen nach dem Lasersintern zu sehen. Dargestellt sind zwei REM-Aufnahmen, wobei links eine Oberfläche mit einem HA-Gehalt von 40 Gew.-% und einem Energieeintrag von  $121 \text{ J/cm}^2$  gezeigt wird und rechts eine Oberfläche mit einem HA-Gehalt von 70 Gew.-% und einem Energieeintrag von  $91 \text{ J/cm}^2$ .

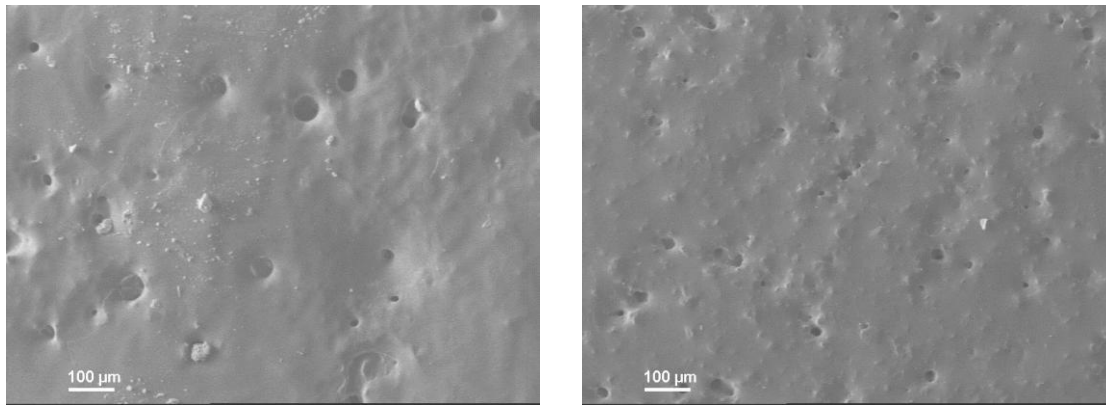


Abbildung 4.36: Vergleich der Oberfläche nach dem Lasersintern 40HA-60SiO<sub>2</sub> (links) und 70HA-30SiO<sub>2</sub> [Gew.-%] (rechts) (REM, mit Gold bedampft)

Beide Aufnahmen zeigen eine Porengrößenverteilung, wobei die Oberfläche mit dem niedrigeren HA-Anteil (links) größere Poren hat. Eine Überlagerung beider Verteilungen ergeben deutliche Überschneidungen zwischen den beiden Proben. Der erkennbare Oberflächenunterschied ist durch die Materialzusammensetzung und den Energieeintrag erklärbar. Um eine mechanische Eigenschaft wie die Mikrorisshärte nach Vickers zu bestimmen, sind Proben mit einer geringen Porosität erforderlich und die in dieser Arbeit erzielten Porositäten wären als störend zu bewerten. In diesem Fall würde die Testmethode zu keinem interpretierbaren Ergebnis führen, da die Wahrscheinlichkeit, mit dem Indentor

eine Pore zu treffen, so hoch ist, dass sie zu enormen Verfälschungen der Messergebnisse führen würde.

Die Rohdichten und die relativen Dichten bezogen auf die theoretischen Dichten in Abhängigkeit des HA-Anteils für ungesinterte Proben sind in Abbildung 4.37 gegeben.

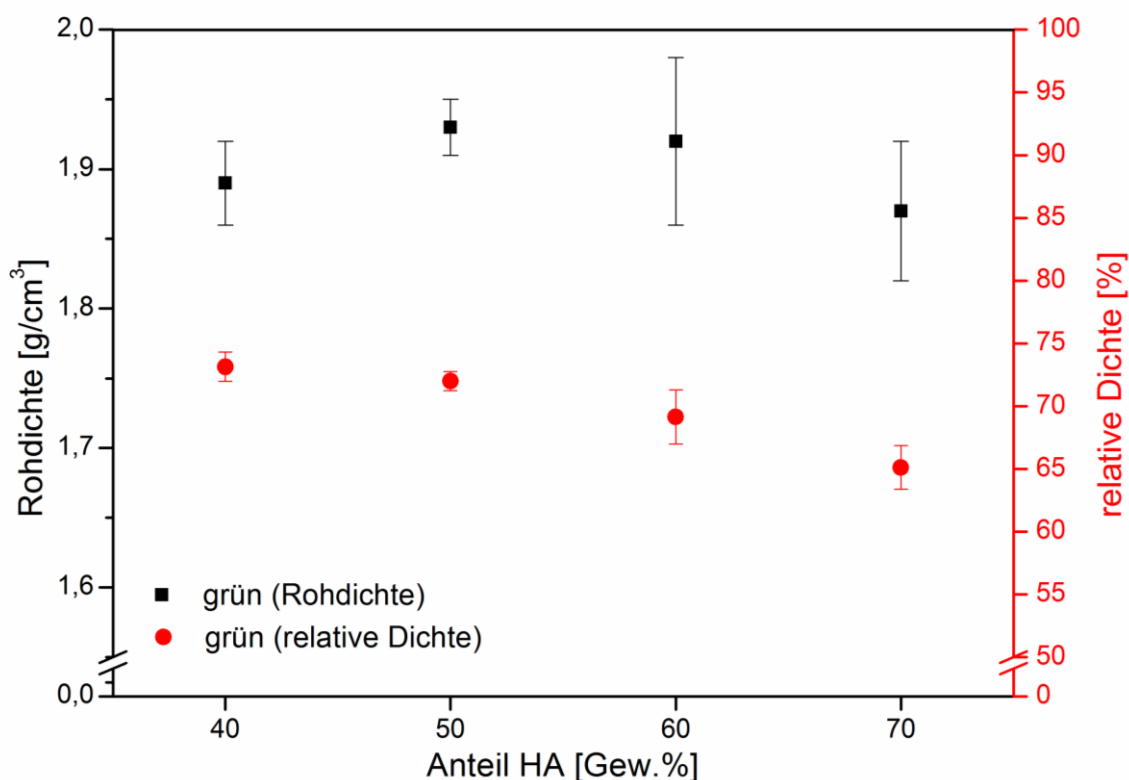


Abbildung 4.37: Rohdichte und relative Dichte der Grünkörper in Abhängigkeit des HA-Anteils

Hierbei ist zu beachten, dass mit unterschiedlichen Materialzusammensetzungen gearbeitet wurde und aus diesem Grund für jede Materialzusammensetzung die theoretische Dichte berechnet werden muss. Dies hat zur Folge, dass die Rohdichten nicht direkt miteinander verglichen werden können. Diese Möglichkeit bietet hingegen die Betrachtung der prozentualen relativen Dichte bezogen auf die theoretische Dichte. Die Bestimmung der Rohdichten und damit der relativen Dichten der laserbehandelten Proben hat sich als äußerst schwierig dargestellt. Üblicherweise werden nach einem Ofensintern relative Dichten > 96% erzielt. In dem vorliegenden Fall weisen die Proben jedoch äußerst geringe Wandstärken bzw. Schichtdicken auf (vergl. Abbildung 4.24) und der

Sintergrad nimmt vom Probenäußeren bis zum Probeninneren stark ab. Die relative Dichte an der Oberfläche, wo sich eine flüssige Phase während des Sinterns ausgebildet hat ist nahezu 100 % und fällt dann bis auf den Wert des Grünkörpers ab. Diese beträgt 73 % für 40 Gew.-% HA und nimmt mit steigendem HA-Anteil auf 65 % für 70 Gew.-% HA ab.

#### **4.4.5 Rauheit**

Die Auswirkungen, die HA auf das körpereigene Knochengewebe hat, sind bis jetzt nicht vollständig verstanden. Aus der Literatur [95-99] ist bekannt, dass die Zellantwort auf eine Biokeramik stark von den physikalischen und chemischen Kenndaten dieser, wie z.B. chemischer Zusammensetzung, Kristallinität, Partikelgröße, Oberflächenstruktur, beeinflusst wird. Die Rauheit ist mitbestimmend für die Oberflächenstruktur. Zum einen hat die Rauheit der Grünkörper einen wesentlichen Einfluss auf das Ankopplungsverhalten eines Lasers am Material, zum anderen beeinflusst die Rauheit einer Biokeramik das Knochenwachstum und die Integration zwischen Implantat und vorhandenem Gewebe. So wird beispielsweise ein Hüftgelenk mit HA beschichtet, da HA bioaktiv ist und durch das Beschichtungsverfahren ein bevorzugter Ra-Wert eingestellt werden kann, der die Implantatintegration begünstigt. Nach DIN 4768 wird unter dem Ra-Wert der arithmetische Mittelwert der absoluten Werte der Profilabweichungen  $y$  innerhalb der Bezugstrecke  $l_m$  verstanden



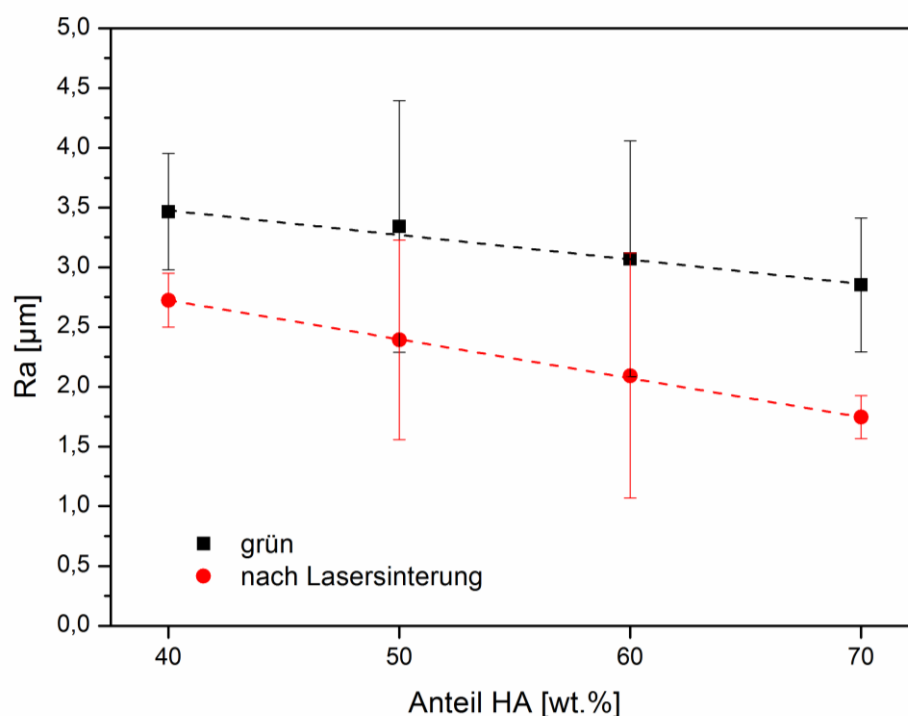


Abbildung 4.38: Vergleich der Rauheit vor und nach dem Lasersintern

Abbildung 4.38 zeigt die Ra-Werte der Grünkörper und der Proben nach dem Lasersintern in Abhängigkeit vom HA-Gehalt. Es ist zu erkennen, dass die Ra-Werte der Grünkörper größer sind als die Ra-Werte der gesinterten Proben. Dies lässt sich durch die Entstehung der Glasphase während des Lasersinterns begründen. Ein Vergleich der Ra-Werte in Abhängigkeit des HA-Gehalts zeigt, dass mit steigendem HA-Gehalt der Ra-Wert sinkt. Dies ist eine Folge der Korngrößenverteilung. Der  $d_{50}$ -Wert des HA ist deutlich geringer als der  $d_{50}$ -Wert des amorphen  $\text{SiO}_2$ . Damit sinkt der Anteil der größeren amorphen  $\text{SiO}_2$ -Körner mit steigendem HA-Gehalt der Proben und der Ra-Wert nimmt ab. Die in dieser Arbeit gemessenen Ra-Werte sind mit den Werten aus der Arbeit von Deligianni et al. [96] vergleichbar. In dieser Arbeit wurde das Wachstumsverhalten der Zellen auf verschiedenen HA-Oberflächen mit Ra-Werten im Bereich von 0,733 – 4,680 µm in Abhängigkeit der Wachstumszeit untersucht und dokumentiert. Hier zeigte sich ein gerichtetes Zellwachstum entlang der Riefen, die durch Polieren der HA-Oberfläche mittels Siliciumcarbid (SiC) unterschiedlicher Körnungen aufgebracht wurden. Innerhalb der ersten Stunden weisen alle

Oberflächen ein geringes Zellwachstum im Vergleich zur Kontrolle auf. Nach einer Inkubationszeit von 18 Stunden zeigten alle HA-Oberflächen ein verstärktes Zellwachstum und die HA-Oberfläche mit dem größten Ra-Wert und die Kontrollprobe das gleiche Zellwachstum. Da die Ra-Werte der HA/SiO<sub>2</sub>-Mischungen in einem Wertebereich, in dem bekanntermaßen Zellwachstum gefördert wird liegen, sind die in dieser Arbeit generierten Oberflächen geeignet, um ein Zellwachstum zu fördern. Dies sollte jedoch durch medizinische *in vitro*-Tests überprüft und untermauert werden, da nicht ausschließlich die Ra-Werte für das Zellwachstum verantwortlich sind. Eine weitere Folge variierender Ra-Werte ist eine Veränderung der Benetzbarkeit der Biokeramik. Hier gilt, dass die Benetzbarkeit mit sinkendem Ra-Wert steigt und dies die Biomineralisation beeinflusst. Dies belegen *in vitro*-Tests im Zusammenhang mit simulated body fluid (SBF) [100].

#### 4.4.6 Herstellung definierter Bauteile mittels LSS

Die Laserparameterstudie wurde an einer einfachen quadratischen Geometrie durchgeführt. Nach Auswertung dieser und nach Erhalt der optimalen Laserparameter wurden diese Ergebnisse auf komplexe Geometrien angewendet. Dazu wurde zunächst aus dem Grünkörper die Geometrie ausgefräst, wobei der Grünkörper einen Sockel besitzt. Anschließend wurde der Grünkörper mit einer hohen Scangeschwindigkeit belichtet. Durch diese breite Belichtungsmethode können gleichbleibende Sinterbedingungen gewährleistet werden, da mit einer konstanten Scanvektorklänge gearbeitet wird [36]. In Abbildung 4.39 sind als Beispiel jeweils ein Grünkörper und eine gesinterte Probe eines Ohrs dargestellt.

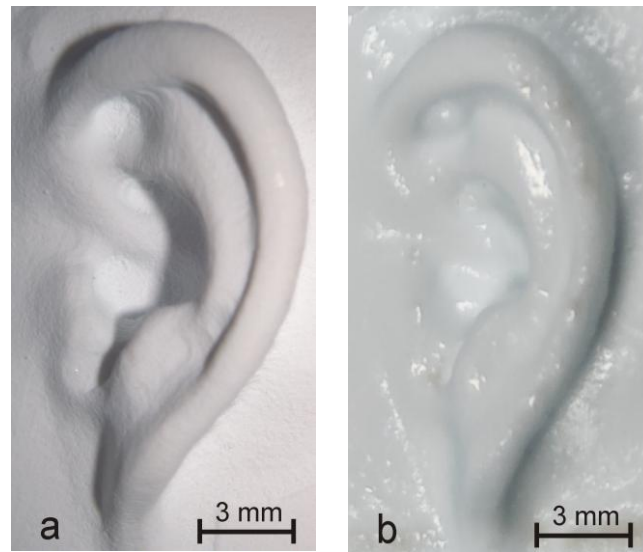


Abbildung 4.39: Aufnahmen des Grünkörpers (a) und der gesinterten Probe (b) am Beispiel 60HA-40SiO<sub>2</sub> [Gew.-%]

Als ein großer Nachteil dieser Belichtungsmethode hat sich die Problematik des HerauslöSENS erwiesen. Üblicherweise wird das gesinterte Bauteil in ein Ultraschallbad mit Wasser gegeben, der Grünkörper löst sich vom Bauteil und man erhält nach einer Reinigung das fertig gesinterte Bauteil ohne Grünkörperreste. Der gesinterte Körper ließ sich nicht alleine durch ein Ultraschallbad mit Wasser vom restlichen Grünkörper trennen. Schließlich wurde das gesinterte Bauteil durch Zugabe verdünnter Essigsäure zum destillierten Wasser vom restlichen Grünkörper gelöst. Des Weiteren ist es nicht möglich, Bauteilgeometrien mit Hinterschneidungen ohne Bewegung des Grünkörpers (z.B. mittels Roboter die Position so zu verändern, dass der Laserstrahl senkrecht auf die Bauteilgeometrie auftrifft) herzustellen.

## 4.5 Medizinische Untersuchung der entwickelten Materialien

Bevor ein neu entwickeltes Knochenersatzmaterial auf den Markt eingeführt werden kann, muss es zahlreichen medizinischen Tests (*in vitro*-Tests und *in vivo*-Tests) unterzogen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der ersten Untersuchungen dargestellt und diskutiert.

### 4.5.1 *In vitro*-Toxizitätsprüfung

Nach Entwicklung der biokeramischen Materialien wurden diese in Zusammenarbeit mit dem Institut für Biomechanik der TU Hamburg-Harburg im Hinblick auf ihre Biokompatibilität und Bioaktivität einem MTT-ELISA (MTT = 3-(4,5 Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid, ELISA = Enzyme Linked Immunoabsorbent Assay) Zellkulturtest unterzogen [79, 101]. Der *in vitro*-Test beruht auf der Reduktion des gelben, wasserlöslichen Tetrazoliumsalzes zum blau-violett gefärbten Formazan. Dazu wurden die vier Materialkombinationen im Vorfeld unter Berücksichtigung der benötigten Geometrie mit den optimalen Laserparametern gesintert. Von jeder Materialkombination wurden jeweils 5 Plättchen über einen Zeitraum von 8 Tagen untersucht und diese mit einer Standardreferenz verglichen und entsprechend ausgewertet. Die Materialien wurden mit MC3T3-Zellen, Knochenzellen (Osteoblasten), versetzt. Anschließend wurde den Knochenzellen Trypsin, ein Enzym, zugefügt. Dieses Enzym ist bei lebenden Zellen aktiv, setzt das Substrat um und bewirkt einen Farbumschlag von gelb nach blau-violett. Die Extinktion (Abschwächung der Strahlung hervorgerufen durch den Farbumschlag) wird photometrisch bei einer charakteristischen Wellenlänge ( $\lambda = 570 \text{ nm}$ ) gemessen. Abbildung 4.40 zeigt die gemessene Extinktion in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung. Die Ergebnisse des Referenzsubstrats sind links und die Ergebnisse der Materialkombinationen sind rechts dargestellt.

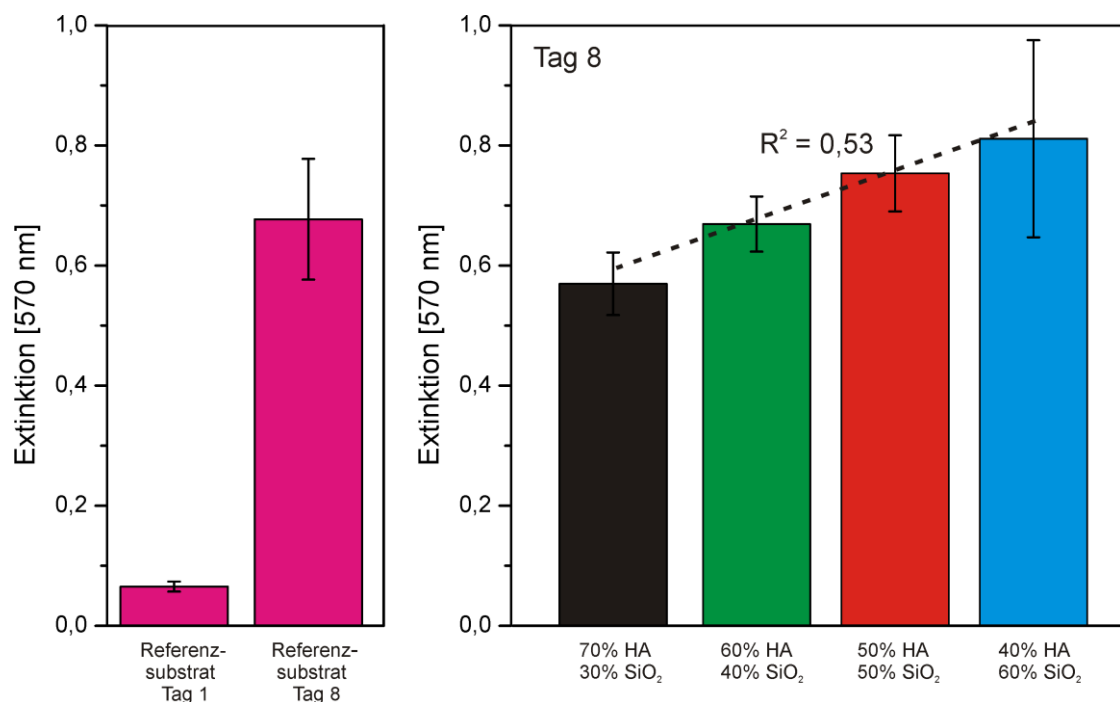


Abbildung 4.40: MTT-ELISA Standardtest zur Bestimmung der Zellaktivität der entwickelten Biokeramiken (nach 8 Tagen)

Bei allen vier Materialien wird eine Zellaktivität gemessen. Die Knochenzellen überleben auf den entwickelten Materialien. Die Höhe der Zellaktivität variiert in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung und nimmt mit steigendem amorphem SiO<sub>2</sub>-Gehalt linear (gestrichelt dargestellt) zu. Es lässt sich in Abhängigkeit der Materialkombination und der gemessenen Extinktion eine Korrelation mit  $R^2 = 0,53$  berechnen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Materialien eine Biokompatibilität aufweisen und aufgrund einer höheren Zellaktivität im Vergleich zum Referenzsubstrat eine Bioaktivität besitzen. Damit lässt sich sagen, dass die Toxizitätsprüfung negativ ausfällt, die entwickelten Materialien die ersten medizinischen Untersuchungen bestanden haben und weitere Untersuchungen folgen können.

## 5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass mit den ausgewählten Materialzusammensetzungen rissfreie Proben erzeugt werden konnten. Dabei wurde eine Laserparameterstudie mittels  $L_{16}(4)^5$  Screening-Plan nach Taguchi zur Bestimmung der optimalen Laserparameter durchgeführt. Anhand dieser Studie konnten die optimalen Laserparameter ermittelt werden, ohne einen zeitaufwendigen vollfaktoriellen Versuchsplan durchzuführen. Diese Vorgehensweise sollte auch bei zukünftigen Forschungsvorhaben zum Lasersintern keramischer Materialien Anwendung finden, da somit Zeit, Material und Kosten eingespart werden können.

Eine Grünkörperentwicklung mit der Zugabe von niedrig schmelzenden Sinteradditiven hätte ein Flüssigphasensintern bei niedrigeren Temperaturen zur Folge. So bewirkt ein Nano-SiO<sub>2</sub> beispielsweise eine Senkung der Sintertemperatur um bis zu 200°C gegenüber Mikro-SiO<sub>2</sub>. Als Folge könnten beim LSS-Prozess niedrigere Leistungen bzw. geringere Energieeinträge verwendet werden und als weiterer Vorteil könnten unerwünschte Phasenumwandlungen umgangen werden.

Die Änderung der Umgebungsatmosphäre während des Sinterns ist eine weitere Möglichkeit, die Mechanismen der Phasenumwandlungen des Hydroxylapatites zu unterdrücken bzw. zu beeinflussen. Da die OH-Abspaltung vom H<sub>2</sub>O-Partialdruck abhängig ist könnte beispielsweise mit einer reduzierenden Atmosphäre gearbeitet werden.

Im Bezug auf biokompatible Materialien ist eine Mikro- und Makroporosität gewünscht. Die geforderte Mikroporosität der gesinterten Proben (vergl. Tabelle 4.12) wird bei allen vier Mischungen eingehalten. Dementsprechend ist eine mögliche Durchblutung gegeben. Die benötigte Makroporosität wird nicht bei allen Mischungen erzielt. Eine Veränderung der Grünkörper, z.B. durch Variation der Korngrößenverteilungen, der Materialzusammensetzungen oder der Feststoffanteile würde eine andere Ausgangsporosität nach sich ziehen. Damit könnte sich eine größere Makroporosität nach dem Sintern ergeben, die für die

Osteokonduktivität eines biokompatiblen Materials benötigt wird (siehe Kapitel 4.4.4).

Gleichzeitig bietet das LSS-Verfahren die Chance durch Variation der Laserstrategie strukturierte Oberflächen zu schaffen. So könnten diverse Rauheiten eingestellt werden und auch Untersuchungen im Hinblick auf ein gerichtetes Zellwachstum wären ein denkbarer Ansatz.

Ein mehrmaliges Scannen der gleichen Geometrie bei gleichzeitiger Reduzierung des Energieeintrages könnte eine erhöhte Schichtdicke zur Folge haben. Auch bietet das Laser Surface Sintering die Möglichkeit, einen Grünkörper zweiseitig bzw. nur äußerlich zu sintern und so eine schwammartige ungesinter- te Struktur im Inneren beizubehalten. Diese Art „Sandwich“ würde einer menschlichen Knochenstruktur sehr nahe kommen.

Neben dem LSS- könnten mittels LSD-Verfahren (Layer-wise Slurry Deposition, lagenweiser Aufbau geometrischer Bauteile) gradierte Schichten, die aus verschiedenen biokeramischen Materialzusammensetzungen bestehen, aufgebaut werden. Dieser lagenweise Aufbau führt zu im Vorfeld definierten chemischen Zusammensetzungen, Geometrien und Porositäten. Zusätzlich lassen sich aufwendige medizinischen Zellteilungstests an diesen Strukturen mit dem Vorteil durchführen, dass für alle eingesetzten Materialien oder Materialkombinationen ein auswertbares Ergebnis mit nur einem Test in einem Testdurchlauf erhalten wird. Dieses bedeutet eine enorme Zeit- und Kostenersparnis.

Die Ergebnisse des MTT-ELISA Zellkulturtest zeigen Anhaltspunkte, dass sich Nodule-Gruppen gebildet haben. Eine typische Eigenschaft von Osteoblasten ist, dass sie sich mineralisieren. *In vitro* erfolgt dieser Nachweis durch das Vorhandensein von mineralisierten Kristallisationskeimen. Eine Nodule-Bildung lässt auf diese Mineralisation schließen. Dies ist interessant, da eine solche Bildung eigentlich erst nach 3 Wochen sichtbar ist, in der vorliegenden Arbeit jedoch schon nach 8 Tagen sichtbar wäre. Dies sollte nochmal weitergehend untersucht und überprüft werden.

## 6 Literatur

- [1] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2010.
- [2] I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield, "Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite," *Biomed. Mat.*, pp. 422-428, 1999.
- [3] L.L. Hench, J. Wilson, *An introduction to bioceramics*, 2 ed., Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1999.
- [4] E.M. Carlisle, "Silicon: A Possible Factor in Bone Calcification," *Science*, vol. 167, pp. 279-280, 1970.
- [5] A. Gahler, J.G. Heinrich, H. Kawanowa et al., "Three-dimensional laser surface sintering of SiO<sub>2</sub> green bodies," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 331-335, 2006.
- [6] L.L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Cer. Soc.*, vol. 74, no. 7, pp. 1487-1510, 1991.
- [7] S. Weiner, H.D. Wagner, "The material bone: structure-mechanical function relations," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 271-298, 1998.
- [8] D. Tadic, "Synthese und Charakterisierung von Knochenmineral-ähnlichen Calciumphosphaten - Herstellung eines synthetischen Biomaterials," Dissertation, Bochum, 2003.
- [9] E. Wintermantel, S.W. Ha, *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren*, Berlin Heidelberg: Springer, 2002.
- [10] H. Madry, van Dijk, C. Niek et al., "The basic science of the subchondral bone," *Knee Surg Sports Traumatol Arthrosc*, vol. 18, no. 4, pp. 419-33, 2010.
- [11] S.V. Dorozhkin, M. Eppe, "Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten," *angewandte Chemie*, vol. 114, pp. 3260-3277, 2002.
- [12] C. Rey, Amjad, Zahid, *Calcium phosphates for medical applications. Calciumphosphates in biological and industrial systems*, pp. 217-251, Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [13] B. Ayati, C. Edwards, G. Webb et al., "A mathematical model of bone remodeling dynamics for normal bone cell populations and myeloma bone disease," *Biology Direct*, vol. 5, no. 1, pp. 28, 2010.
- [14] B.M. Mulvihill, and P.J. Prendergast, "Mechanobiological regulation of the remodelling cycle in trabecular bone and possible biomechanical pathways for osteoporosis," *Clin. Biomech.*, vol. 25, no. 5, pp. 491-498, 2010.
- [15] E. Krüger, K. Krumholz, and B. Niederhagen, "Fortschr. Kiefer-Gesichtschir. 39," pp. 181, 1994.
- [16] R.E. Holmes, H. K. Hagler, "Porous Hydroxyapatite as a Bone Graft Substitute in Cranial Reconstruction: A Histometric Study " *Plast. Reconstr. Surg.*, vol. 81, pp. 662-671, 1988.



- 
- [17] J.M. Rueger, "Knochenersatzmittel: Heutiger Stand und Ausblick," *Der Orthopäde*, vol. 27, pp. 72-79, 1998.
  - [18] J.D. Layani, I. Mayer, F.J.G. Cuisinier, "Carbonated hydroxyapatites precipitated in the presence of Ti," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 81, no. 1-2, pp. 57-63, 2000.
  - [19] S.K. Joschek, "Hydroxylapatit Keramiken als „drug delivery“ Systeme," Dissertation, Regensburg, 1999.
  - [20] J.C. Elliot, *Studies in Inorganic Chemistry 18: Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Amsterdam London New-York Tokio Elsevier, 1994.
  - [21] M.A. Encinas-Romero, S. Aguayo-Salinas, S.J. Castillo et al., "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Composite Powders by Sol-Gel Processing," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 401-411, 2008.
  - [22] T. Narasraju, D. E. Phebe, "Some physico-chemical aspects of hydroxyapatite," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 1-21, 1996.
  - [23] D. Mo Liu, "Preparation and Characterisation of Porous Hydroxyapatite Bioceramic via a Slip-Casting Route," *Ceram. Int.*, vol. 24, pp. 441-446, 1998.
  - [24] C.K. Wang, C.P. Ju, J.H. Chern Li, "Effect of doped bioactive glass on structure and properties of sintered hydroxyapatite," *Mat. Chem. Phys.*, vol. 53, pp. 138-149, 1998.
  - [25] C.Y. Tan, K.L. Aw, S. Ramesh et al., 4<sup>th</sup> Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering 2008, pp. 326-329, Berlin Heidelberg New-York: Springer, 2008.
  - [26] G. Trömel, W. Fix, and R. Heinke, "High Temperature X-Ray Measurements on the Calcium Silicates  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  up to  $1900^\circ\text{C}$ " *Tonind.-Ztg. Keram. Rundschau*, vol. 93, no. 1, pp. 1-8, 1969.
  - [27] B. Dickens, L.W. Schroeder, W. E. Brown, "Crystallographic Studies of the Role of Mg as a Stabilizing Impurity in  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . I. The Crystal Structure of Pure  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ " *J. solid state chem.*, vol. 10, pp. 232-248, 1974.
  - [28] H-S. Ryu, H-J. Youn, K. S. Hong et al., "An improvment in sintering property of beta-tricalcium phosphate by addition of calcium phosphate," *Biomat.*, vol. 23, no. 3, pp. 909-914, 2002.
  - [29] E. Pietsch, J. Meyer, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium Teil B*, Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1956.
  - [30] J.H. Welch, W. Gutt, "High-temperature Studies of the System Calcium Oxide-Phosphorus Pentoxide," *J.Chem. Soc.*, pp. 4442-4444, 1961.
  - [31] J. Ando, "Tricalcium Phosphate and its Variation," *Bull. Chem. Soc. Jap.*, vol. 31, no. 2, pp. 196-201, 1957.
  - [32] Y. Hu, X. Miao, "Comparison of hydroxyapatite ceramics and hydroxyapatite-borosilicate glass composites prepared prepared by slip casting," *Ceram. Int.*, vol. 30, pp. 1787-1792, 2004.

- [33] A. Fidancevska, G. Ruseska, S. Zafirovski et al., "Thermal-expansion and Mechanical Properties of the  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-TiO}_2$  Composite," *Sci. Sinter.*, vol. 34, pp. 241-246, 2002.
- [34] S. Engler, J. Günster, and J. G. Heinrich, "Kontaminationsfreie Sinterung einer  $\text{SiO}_2$ -Keramik mittels  $\text{CO}_2$ -Laser," *Photonik*, pp. 44-47, 2004.
- [35] J. Günster, S. Engler, F. Schwertfeger et al., "A novel route for the production of ultra pure  $\text{SiO}_2$  crucibles," *Glass Sci. Tech.*, vol. 78, no. 1, 2005.
- [36] A. Gahler, "Direktes lasergestütztes Rapid Prototyping im binären System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ," Dissertation, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2007.
- [37] G. Schneider, K. Deller, H. Mangold et al., Verfahren zur Herstellung von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ -Gläsern mit geringem thermischen Ausdehnungskoeffizient, 2000.
- [38] H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, pp. 281, Berlin Heidelberg New-York: Springer, 2007.
- [39] R. Pampuch, *ABC of Contemporary Ceramic Materials*, Faenza, Italy: Techna Group Srl, 2008.
- [40] C.B. Carter, and M.G. Norton, *Ceramic Materials - Science and Engineering*, New-York: Springer, 2007.
- [41] I.R. Gibson, I. R. Gibson, S. M. Best et al., "Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite," *Biomedical Materials*, pp. 422-428, 1999.
- [42] S. Langstaff, M. Sayer, T.J.N. Smith et al., "Resorbable bioceramics based on stabilized calcium phosphates. Part I: rational design, sample preparation and material characterization," *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1727-1741, 1999.
- [43] M. Sayer, A.D. Stratilatov, J. Reid et al., "Structure and composition of silicon-stabilized tricalcium phosphate," *Biomat.*, vol. 24, pp. 369-382, 2003.
- [44] S. Langstaff, M. Sayer, T.J.N. Smith et al., "Resorbable bioceramics based on stabilized calcium phosphates. Part II: evaluation of biological response," *Biomaterials*, vol. 22, pp. 135-150, 2001.
- [45] J.W. Reid, L. Tuck, M. Sayer et al., "Synthesis and characterization of single-phase silicon-substituted  $\alpha$ -tricalcium phosphate," *Biomat.*, vol. 27, pp. 2916-2925, 2006.
- [46] M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens et al., "The crystal structure of  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ," *Acta Cryst.*, vol. B33, pp. 1325-1333, 1977.
- [47] A.J. Ruys, "Silicon-doped Hydroxyapatite," *J. Australian Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 71-80, 1993.
- [48] R.W. Nurse, J.H. Welch, W. Gutt, "High-Temperature Phase Equilibria in the System Dicalcium Silicate-Tricalcium Phosphate," *J. Chem. Soc.*, vol. 220, pp. 1077-1083, 1959.
- [49] W. Fix, H. Heymann, and R. Heinke, "Subsolidus Relations in the System  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 6, pp. 346-347, 1969.

- 
- [50] V. Putlayev, A. Veresov, M. Pulkin et al., "Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-Hap): densification and grain growth through the prism of sintering theories," *Mat.-wiss. u. Werkstoff.*, vol. 37, no. 6, pp. 416-421, 2006.
  - [51] L.E. Weiss, *Rapid Prototyping in Europe and Japan*, vol. 1, Rapid Prototyping Association of the Society of Manufacturing Engineers 1997.
  - [52] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch et al., *Optik für Ingenieure*, p. App., Berlin Heidelberg New-York: Springer, 2008.
  - [53] H.G. Rubahn, F. Balzer, *Laseranwendungen an harten und weichen Oberflächen*, Wiesbaden: Teubner, 2005.
  - [54] J. Eichler, H.J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, pp. 29-52, Berlin Heidelberg New-York: Springer, 2006.
  - [55] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan et al., *Thermodynamik*, Berlin Heidelberg New-York: Springer, 2006.
  - [56] A. Gebhardt, *Rapid Prototyping Werkzeuge für die Schnelle Produktentwicklung*, München Wien: Hanser, 1996.
  - [57] W.M. Steen, *Laser Material Processing*, Berlin Heidelberg New-York: Springer, 2003.
  - [58] F.K. Kneubühl, M.W. Sigrist, *Laser*, Wiesbaden: Teubner, 2005.
  - [59] G. Herziger, P. Loosen, *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung*, pp. 78-87, München Wien: Carl Hanser Verlag, 1993.
  - [60] B.Y. Tay, J.R.G. Evans, M.J. Edirisinhe, "Solid freeform fabrication of ceramics," *Internat. Mat. Rev.*, vol. 48, no. 6, pp. 341-370, 2003.
  - [61] J.G. Heinrich, A. Gahler, J. Günster et al., "Microstructural evolution during direct laser sintering in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system," *J. Mat. Sci.*, vol. 42, no. 14, pp. 5307-5311, 2007.
  - [62] J. Baber, A. Klimera, F. Raether, "In situ measurement of dimensional changes and temperature fields during sintering with a novel thermooptical measuring device," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 2-3, pp. 701-705, 2007.
  - [63] S. Engler, "Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von hochreinen Kieselglastiegeln," *Dissertation*, TU-Clausthal, Clausthal- Zellerfeld, 2005.
  - [64] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren*, 5 ed., München Wien: Carl Hanser Verlag, 2008.
  - [65] X. Tian, J. Günster, J. Melcher et al., "Process parameters analysis of direct laser sintering and post treatment of porcelain components using Taguchi's method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1903-1915, 2009.
  - [66] S. Dingal, T.R. Pradhan, J.K. Sarin Sundar et al., "The application of Taguchi's method in the experimental investigation of the laser sintering process," *Ind. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 38, pp. 904-914, 2008.

- [67] B. Palm, "Prozessoptimierung in der Porzellanproduktion mittels statistischer Versuchsplanung nach Taguchi," Dissertation, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2007.
- [68] B. Palm, J.G. Heinrich, J. Reuer, "Process Optimization in Tableware Industries Using Taguchi's Design of Experiments," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 226-234, 2010.
- [69] H. Toutenburg, R. Gössl, and J. Kunert, *Quality Engineering- Eine Einführung in Taguchi Methoden*, 1 ed., München: Prentice Hall, 1998.
- [70] G. Taguchi, and S. Konishi, *Orthogonal Arrays and Linear Graphs- Tools for Quality Engineering*, 1 ed., Dearborn: ASI Press, 1987.
- [71] E. Kreyszig, *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*, Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1979.
- [72] L. Sachs, *Angewandte Statistik- Anwendung statistischer Methoden*, 7 ed., Berlin Heidelberg Springer, 1992.
- [73] D. Raschke, "Entwicklung von hochreinen siliciumnitridbeschichteten SiO<sub>2</sub>-Schmelztiegeln zur Herstellung von Solarsilicium," Dissertation, TU-Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 2008.
- [74] A. Gahler, and J.G. Heinrich, "Direct laser sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dental ceramic components by layer-wise slurry deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 3076-3080, 2006.
- [75] J.P. Kruth, P. Mercelis, J.V. Vaerenbergh et al., "Binding Mechanismen in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting," *Rap. Prot.*, vol. 1, pp. 26-36, 2005.
- [76] J.P. Kruth, "Material Ingress Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques," *CIRP Annals*, vol. 40, pp. 603-614, 1991.
- [77] J.C. Nelson, N.K. Vail, J.W. Barlow et al., "Selective Laser Sintering Of Polymer-Coated Silicon Carbide Powders," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 1641-1651, 1995.
- [78] J.C. Nelson, S. Xue, J.W. Barlow et al., "Model of the Selective Laser Sintering of Bisphenol-A Polycarbonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 2305-2317, 1993.
- [79] M. Gareis, "Diagnostischer Zellkulturtest (MTT-Test) für den Nachweis von zytotoxischen Kontaminanten und Rückständen," *J. f. Verbraucherschutz u. Lebensmittelsicherheit*, vol. 1, no. 4, pp. 354-363, 2006.
- [80] S. Mende, "Zerkleinerung und Dispergierung im Bereich der Nanotechnologie," *cfi/ Ber. DKG*, vol. 82, no. 13, pp. 283-286, 2005.
- [81] S.J. Milne, M. Patel, E. Dickinson, "Experimental Studies of Particle Packing and Sintering Behaviour of Monosize and Bimodal Spherical Silica Powders," *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. 11, pp. 1-7, 1993.
- [82] E. Kivitz, B. Palm, J.G. Heinrich et al., "Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of raw materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 2691-2696, 2009.
- [83] W.L. Hill, D.S. Reynolds, S.B. Hendricks et al., "Nutritive evaluation of defluorinated phosphates and other P supplements. I. Preparation and

- properties of the samples," J. Assoc. Offi. Argri. Chem., vol. 28, pp. 105-118, 1945.
- [84] H. Margot Marette, P.V. Riboud, "Study of liquidus of system  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  - iron oxide .3. planes with feo content lower than 50 percent - application to industrial blast-furnace slag," Mem. Sci. Rev. Metall., vol. 69, no. 9, pp. 593-604, 1972.
  - [85] B. Phillips, and A. Muan, "Phase equilibrian in the system  $\text{CaO}$ -Iron Oxide- $\text{SiO}_2$  in air," J. Am. Ceram. Soc., vol. 42, no. 9, pp. 413-423, 1959.
  - [86] G. Trömel, H.J. Harkort, and W. Hotop, "Untersuchungen im System  $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SiO}_2$ ," Z. anorg. Chem., vol. 256, no. 5-6, pp. 253-272, 1948.
  - [87] J. Wojciechowska, J. Berak, and W. Trzebiatowski, " $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ," Roczn. Chem., vol. 30, no. 3, pp. 743-756, 1956.
  - [88] R. L. Barrett, and W. J. McCaughey, "System  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ ; temperatures are approximate," Am. Mineral., vol. 27, pp. 680-695, 1942.
  - [89] H.C. Yen, M.L. Chiu, and H.H. Tang, "Laser scanning parameters on fabrication of ceramic parts by liquid phase sintering," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 29, pp. 1331-1336, 2009.
  - [90] J. Bille, W. Schlegel, Medizinische Physik 3: Medizinische Laserphysik pp. 365-389, Berlin Heidelberg: Springer, 2005.
  - [91] R. LeGeros, "Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates," Clin Orthopaed Rel Res, vol. 395, pp. 81-98, 2002.
  - [92] O. Gauthier, J.M. Bouler, E. Aguado et al., "Macroporous biphasic calcium phosphate ceramics: influence of macropore diameter and macroporosity percentage on bone ingrowth," Biomaterials, vol. 19, no. 1-3, pp. 133-139, Jan-Feb, 1998.
  - [93] R. Narayan, P. Colombo, D. Singh et al., Advances in Bioceramics and Porous Ceramics II, Canada: Wiley, 2009.
  - [94] G. Daculsi, P. Corre, O. Malard et al., "Performance for bone ingrowth of biphasic calcium phosphate ceramic versus bovine bone substitute," in Bioceramics 18, Pts 1 and 2, (Key Engineering Materials, T. Nakamura, K. Yamashita and M. Neo, eds., Zürich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2006, pp. 1379-1382.
  - [95] Y. Shin, M. Akao, "Tissue reactions to various percutaneous materials with different surface properties and structures," Artificial Organs, vol. 21, no. 9, pp. 995-1001, 1997.
  - [96] D.D. Deligianni, N.D. Katsala, P.G. Koutsoukos et al., "Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength," Biomat., vol. 22, no. 1, pp. 87-96, 2001.
  - [97] S. Best, B. Sim, M. Kayser et al., "The dependence of osteoblastic response on variations in the chemical composition and physical properties of hydroxyapatite," J. Mat. Sci. Mater. Med., vol. 8, no. 2, pp. 97-103, 1997.

- [98] D. Hanein, H. Sabanay, L. Addadi et al., "Selective interactions of cells with crystal- surfaces-implications for the mechanism of cell-adhesion," *J. Cell Sci.*, vol. 104, pp. 275-288, 1993.
- [99] T. Higashi, H. Okamoto, "Influence of particle size of hydroxyapatite as a capping agent on cell proliferation of cultured fibroblasts," *J. Endodontics*, vol. 22, no. 5, pp. 236-239, 1996.
- [100] S.R. Pital, N.B. Dahorte, "Wettability and kinetics of hydroxyapatite precipitation on a laser-textured Ca-P bioceramic coating," *Acta Biomat.*, vol 5, pp. 2763-2772, 2009.
- [101] M. Jäger, M. Sager, A. Knipper et al., "In-vitro- und In-vivo-Knochenregenerierung durch mesenchymale Stammzellen aus dem Nabelschnurblut," *Der Orthopäde*, vol. 33, no. 12, pp. 1361-1372, 2004.

## **Lebenslauf**

### Persönliche Daten

Name: Ellen Kivitz  
Geburtsdatum: 18.10.1978  
Geburtsort: Viersen  
Familienstand: ledig

### Schulische Ausbildung

1985 – 1989 Katholische Grundschule Born  
1989 – 1995 Realschule Waldniel  
1995 – 1998 Gewerbliche Schulen der Stadt Mönchengladbach, höhere Berufsfachschule mit gymnasialer Oberstufe

- Abschluss mit der allgemeine Hochschulreife

### Hochschulausbildung

09.1998 – 09.2003 Studium der Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel an der Technischen Universität München-Weihenstephan

- Abschluss als Diplom-Ingenieurin

seit 10.2004 Zusatzstudium Wirtschaftswissenschaften für Ingenieure an der FernUniversität in Hagen

- Vordiplom September 2006

### Beruflicher Werdegang

11.2004 – 06.2005 Griesson de Beukelaer  
seit 07.2005 Technische Universität Clausthal  
wissenschaftliche Mitarbeiterin  
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe  
Professur für Ingenieurkeramik